



# Etude d'un capteur de gaz sensible au monoxyde de carbone et aux oxydes d'azote élaboré à base d'alumine bêta

Christophe Pupier

## ► To cite this version:

Christophe Pupier. Etude d'un capteur de gaz sensible au monoxyde de carbone et aux oxydes d'azote élaboré à base d'alumine bêta. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1999. Français. NNT : . tel-00836902

**HAL Id: tel-00836902**

**<https://theses.hal.science/tel-00836902>**

Submitted on 21 Jun 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THESE**

Présentée par

**Christophe PUPIER**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE  
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité : GENIE DES PROCÉDES)

**ETUDE D'UN CAPTEUR DE GAZ SENSIBLE AU  
MONOXYDE DE CARBONE ET AUX OXYDES D'AZOTE  
ELABORE A BASE D'ALUMINE BETA**

Soutenue à Saint-Etienne le 29 mars 1999

***COMPOSITION du JURY***

<b>Monsieur</b>	<b>M. SOUSTELLE</b>	<b>Président</b>
<b>Madame</b>	<b>E. SIEBERT</b>	<b>Rapporteurs</b>
<b>Monsieur</b>	<b>J.L. ROBERT</b>	
<b>Madame</b>	<b>L. MONTANARO</b>	<b>Examineurs</b>
<b>Messieurs</b>	<b>B. DIONNET</b>	
	<b>C. PIJOLAT</b>	
	<b>R. LALAUZE</b>	



**THESE**

Présentée par

**Christophe PUPIER**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE  
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité : GENIE DES PROCEDES)

**ETUDE D'UN CAPTEUR DE GAZ SENSIBLE AU  
MONOXYDE DE CARBONE ET AUX OXYDES D'AZOTE  
ELABORE A BASE D'ALUMINE BETA**

Soutenue à Saint-Etienne le 29 mars 1999

***COMPOSITION du JURY***

<b>Monsieur</b>	<b>M. SOUSTELLE</b>	<b>Président</b>
<b>Madame</b>	<b>E. SIEBERT</b>	<b>Rapporteurs</b>
<b>Monsieur</b>	<b>J.L. ROBERT</b>	
<b>Madame</b>	<b>L. MONTANARO</b>	<b>Examineurs</b>
<b>Messieurs</b>	<b>B. DIONNET</b>	
	<b>C. PIJOLAT</b>	
	<b>R. LALAUZE</b>	





## **Remerciements**

Je tiens ici à remercier Monsieur le Professeur Michel Soustelle pour m'avoir accueilli à l'Ecole des Mines et ainsi m'avoir donné la chance de réaliser ce travail, mais aussi pour sa disponibilité à me conseiller dans certains de mes choix et à présider au jury de cette thèse.

Je remercie chaleureusement Monsieur le Professeur René Lalauze et Christophe Pijolat en leur qualité de co-directeurs de thèse, qui m'ont accompagné, motivé et encouragé dans l'élaboration de ce travail.

Que les rapporteurs et membres du jury -Monsieur le Professeur Jean-Louis Robert, Elisabeth Siebert, Laura Montanaro et Bernard Dionnet- trouvent ici ma reconnaissance pour leur jugement critique de ce travail.

De la même façon, je remercie les collègues et amis de l'équipe "chimie-physique des semi-conducteurs" -Muriel Sauvan, Nicolas Perdreau, Guy Tournier, Christine Testud et Jean-Paul Viricelle- pour ces années de travail, d'échange et de débats philosophiques autour du vaste sujet de la détection des gaz. Avec eux je tiens à citer l'ensemble du personnel du centre SPIN pour l'amitié et l'aide au quotidien qu'ils m'ont apportées, et plus particulièrement le secrétariat -Anne-Marie Vernay, Joëlle Verney et surtout Nathalie Berne pour sa large contribution à la rédaction de ce mémoire-.

Enfin, un remerciement sincère à ma famille, mes beaux-parents et mes amis qui m'ont fait l'honneur de participer à ma soutenance et une pensée spéciale et pleine de tendresse pour Anne-Lise et Daphné, mes deux naïades.



# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b>		<b>1</b>
<hr/>		
<b>CHAPITRE I :</b>	<b>GENERALITES</b>	<b>3</b>
<hr/>		
<b>I.1</b>	<b>Environnement</b>	<b>5</b>
<b>I.1.1</b>	<b>Pollution atmosphérique.....</b>	<b>5</b>
<b>I.1.2</b>	<b>Réduction des émissions de l'automobile.....</b>	<b>6</b>
<b>I.1.3</b>	<b>Normes Européennes.....</b>	<b>10</b>
<b>I.2</b>	<b>Les capteurs de gaz</b>	<b>12</b>
<b>I.2.1</b>	<b>Oxydes semi-conducteurs.....</b>	<b>12</b>
<b>I.2.2</b>	<b>Electrolytes solides.....</b>	<b>13</b>
<b>I.2.3</b>	<b>Capteurs à potentiel mixte ou « Capteurs Non-Nernstiens ».....</b>	<b>15</b>
<b>I.3</b>	<b>Electrochimie du solide appliquée à la détection des gaz - Etude de l'électrode à gaz</b>	<b>18</b>
<b>I.3.1</b>	<b>Notions d'électrochimie.....</b>	<b>18</b>
<b>I.3.2</b>	<b>Potentiel électrochimique des électrons - Potentiel de phase.....</b>	<b>22</b>
<b>I.3.3</b>	<b>Interactions gaz/oxyde semi-conducteur.....</b>	<b>24</b>
<b>I.3.4</b>	<b>Réaction d'électrode à gaz.....</b>	<b>25</b>
	<b>Conclusions</b>	<b>31</b>
<b>CHAPITRE II :</b>	<b>CAPTEUR ALUMINE BETA. MISE EN FORME ET CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DE MATERIAUX</b>	<b>33</b>
<hr/>		
<b>II.1</b>	<b>Présentation du capteur Alumine bêta</b>	<b>35</b>
<b>II.2</b>	<b>Mise en forme du matériau sensible</b>	<b>37</b>
<b>II.2.1</b>	<b>Matériau sous forme de poudre frittée.....</b>	<b>37</b>
<b>II.2.2</b>	<b>Matériau sous forme de couche épaisse.....</b>	<b>38</b>
<b>II.3</b>	<b>Caractérisation du matériau fritté</b>	<b>40</b>

II.3.1	Rappel sur les propriétés de l'alumine- $\beta$ .....	40
II.3.2	Réactivité de l'alumine- $\beta$ avec les gaz.....	42
II.3.3	traitement au SO <sub>2</sub> .....	43
II.3.4	Propriétés et réactivité du sulfate de sodium.....	46
II.4	Caractéristiques des couches épaisses	48
II.4.1	Influence de la composition de la couche.....	52
II.4.2	Influence du traitement thermique de la couche.....	52
II.4.3	Influence du traitement au SO <sub>2</sub> .....	58
	<i>Conclusions</i>	59
<b>CHAPITRE III : CARACTERISATIONS ELECTRIQUES</b>		<b>61</b>
III.1	Dispositif expérimental de caractérisation	63
III.2	Etude de l'impédance électrique	64
III.3	Comportement électrique des matériaux en présence de CO	69
III.4	Etude en fonction de la température de travail	71
	<i>Conclusions</i>	78
<b>CHAPITRE IV : PERFORMANCES CATALYTIQUES ET ELECTRIQUES DU DISPOSITIF A L'ACTION DE CO, NO ET NO<sub>2</sub></b>		<b>79</b>
IV.1	Dispositif expérimental	81
IV.2	Activités catalytiques	83
IV.2.1	Etude du monoxyde de carbone.....	83
IV.2.2	Etude des Oxydes d'azote.....	90
	IV.2.2.1 Activités catalytiques en présence de NO <sub>2</sub>	93
	IV.2.2.2 Activités catalytiques en présence de NO	97
	<i>Conclusions sur l'ensemble des activités catalytiques.....</i>	102
IV.3	Performances électriques à l'action de CO, NO et NO <sub>2</sub>	102
	<i>Conclusions sur l'ensemble des courbes de réponses.....</i>	108

<b>CHAPITRE V :</b>	<b>COMPREHENSION DES PHENOMENES</b>	<b>111</b>
<b>V.1</b>	<b>Influence de l'oxygène sur la réponse électrique du capteur</b>	<b>113</b>
<b>V.1.1</b>	<b>Etude de l'influence de l'oxygène - Mesures en dynamique.....</b>	<b>113</b>
<b>V.1.1.1</b>	<b>Etude à partir d'un échantillon d'alumine-<math>\beta</math> fritté et traité SO<sub>2</sub></b>	<b>113</b>
<b>V.1.1.2</b>	<b>Etude à partir d'un échantillon d'alumine-<math>\beta</math> fritté non traité SO<sub>2</sub></b>	<b>115</b>
<b>V.1.1.3</b>	<b>Etude en présence de CO</b>	<b>116</b>
<b>V.1.2</b>	<b>Etude de l'influence de l'oxygène - Mesures en statique.....</b>	<b>118</b>
	<b>Conclusions.....</b>	<b>121</b>
<b>V.2</b>	<b>Interprétation des phénomènes</b>	<b>122</b>
<b>V.2.1</b>	<b>Modélisation en présence d'oxygène.....</b>	<b>122</b>
<b>V.2.2</b>	<b>Simulation de la réponse en présence d'oxygène.....</b>	<b>126</b>
<b>V.2.3</b>	<b>Modélisation en présence de CO, NO et NO<sub>2</sub>.....</b>	<b>135</b>
	<b>Conclusions</b>	<b>143</b>
	<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</b>	<b>145</b>
<b>ANNEXE A-1 :</b>		
<b>Programme Brite-Euram « Econox » :</b>		
	<b>Capteurs de gaz et traitement du signal associé pour l'application automobile</b>	<b>149</b>
<b>ANNEXE A-2 :</b>		
	<b>Diagrammes de Nyquist</b>	<b>153</b>
<b>ANNEXE A-3 :</b>		
	<b>Courbes de réponses sous CO, NO, NO<sub>2</sub> à 350°C, 400°C, 500°C et 600°C</b>	<b>157</b>
	<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>161</b>



## INTRODUCTION

Depuis plus d'une vingtaine d'années le laboratoire de Chimie Physique des Semi-conducteurs exploite les propriétés qu'ont certains oxydes métalliques à réagir avec leur atmosphère gazeuse environnante à travers le développement de capteurs de gaz dont l'exploitation vise aussi bien des applications domestiques (contrôle de la cuisson) qu'industrielles (contrôle de combustion et d'émissions de polluants). Ces études qui s'inscrivent le plus souvent dans le cadre d'une recherche de type contractuelle avec des partenaires industriels, permettent de mener en parallèle une recherche à caractère fondamental sur les interactions gaz-solide en fournissant un cadre de travail à de nombreuses thèses préparées au sein du laboratoire.

Depuis plusieurs années la demande en capteurs de gaz est croissante mais le passage de prototypes de laboratoire vers leur industrialisation reste limité. Ceci est dû à la multitude de spécifications (stabilité, sensibilité et sélectivité par exemple) qu'ils doivent satisfaire. Aujourd'hui l'évolution vers une plus grande sévérité des normes européennes en matière de réductions des émissions automobiles a suscité un nouvel intérêt des constructeurs automobiles envers ces dispositifs. En effet, ils perçoivent les capteurs de gaz comme une alternative de technologie simple et donc peu coûteuse, qui serait capable de répondre à des exigences de contrôle de pollution dans l'habitacle ou bien de diagnostic de dépollution au niveau de l'échappement.

Dans cette optique le laboratoire a obtenu la coordination d'un contrat européen de recherche dont l'objectif concerne le développement d'un capteur de gaz sensible à l'action du CO et des NO<sub>x</sub>. C'est donc dans ce cadre que notre étude s'est déroulée.

Notre travail s'inscrit dans la continuité d'une thèse soutenue en 1993 par E. Fascetta et qui avait aboutie au dépôt d'un brevet concernant un capteur de gaz de type potentiométrique. L'originalité du dispositif proposé vient du fait qu'il ne possède pas de compartiment de référence à l'instar de la plupart des capteurs de ce type, mais une simple dissymétrie dans la nature des électrodes qui sont en contact avec la même atmosphère de mesure permet



d'obtenir une information en présence des gaz étudiés. Cette information qui va dépendre de la température de travail du capteur est alors exploitée pour détecter de façon sélective le CO et les NO<sub>x</sub>.

La contribution de notre travail à ce développement va d'une part consister à caractériser et optimiser le nouveau procédé d'élaboration du matériau en couches épaisses afin de produire des prototypes de type industriels ; et d'autre part de poursuivre le travail de recherche en améliorant la compréhension des phénomènes.

Nous verrons que le transfert vers une technologie de dépôt du matériau en couches épaisses à partir de la technique de sérigraphie nous a donné des résultats satisfaisants en terme de sensibilité à l'action des gaz. Ceci a par ailleurs permis le développement de prototypes utilisés avec succès pour des essais in situ par les partenaires du contrat.

Du point de vue de la compréhension des phénomènes, nous verrons que l'étude de la sensibilité de notre dispositif à l'action de l'oxygène et la complexité des réponses ainsi obtenues, nous amènera à élaborer un nouveau mécanisme réactionnel à l'origine du potentiel mesuré aux bornes de notre structure. Ce modèle a la particularité de ne pas mettre en jeu un équilibre électrochimique entre la phase gazeuse et l'électrolyte solide mais entre le gaz et l'électrode métallique. En s'appuyant sur les propriétés de chimisorption de l'oxygène à la surface des métaux et leur aptitude à générer des charges, nous modéliserons le système à partir du concept de l'électrode idéalement polarisable qui exploite uniquement des phénomènes de type électrostatique. Ce modèle nous a ainsi permis d'obtenir une représentation des variations de potentiel en présence d'oxygène qui est très satisfaisante et que l'on utilisera pour simuler les sensibilités à l'action de CO et des NO<sub>x</sub> en particulier et que l'on pourra étendre à tout type de gaz réducteur ou oxydant capable de réagir au niveau des électrodes.

## **CHAPITRE I :**

### **Généralités**

*Le but de ce chapitre est de restituer le contexte dans lequel se pose le problème de la détection des gaz. Dans un premier temps nous évoquerons l'impact écologique de l'émission de concentrations élevées en polluants dans l'atmosphère. Ensuite nous traiterons le cas de l'automobile et des évolutions technologiques qui permettent aujourd'hui de réduire ces émissions. Nous ferons aussi le point sur les normes actuelles au niveau des émissions et la demande croissante en capteurs qu'elles impliquent pour être appliquées. Dans un deuxième temps nous ferons le point sur les capteurs de gaz en général et sur la notion de capteur dit non-Nernstien en particulier. Enfin nous conclurons en évoquant les aspects scientifiques et les lois qui régissent l'électrochimie du solide et les électrodes à gaz.*



## I.1 Environnement

### I.1.1 Pollution atmosphérique

La notion de pollution englobe l'ensemble des nuisances répercutées sur les écosystèmes et les hommes. Cependant, nous sommes aujourd'hui beaucoup plus sensibilisés à la qualité de l'air et de l'eau. Notre objectif est ici de présenter uniquement l'impact, à plus ou moins long terme, de l'émission dans l'atmosphère des principaux polluants gazeux issus des procédés de combustions.

A court terme seront considérées essentiellement les conséquences physiologiques du danger de l'exposition de l'homme à de fortes concentrations en polluants. A moyen terme, on s'intéressera aux premières modifications des écosystèmes telles que les pluies acides et les brouillards photochimiques (smog). Enfin, à plus long terme, on sera sensibilisé au fait qu'un grand nombre des gaz émis aujourd'hui entraînent le réchauffement lent de la Terre par effet de serre (absorption des infrarouges).

Le tableau I.1 ci-après présente donc une liste non exhaustive des principaux polluants gazeux émis dans l'atmosphère en expliquant leur(s) origine(s), leur toxicité, leur impact et leurs concentrations moyennes [1, 2].

(...) = traces

Gaz	Origine	Toxicité	Impact	Concentrations (ppm)		
				rural	urbain	danger
<b>SO<sub>2</sub></b>	Combustibles fossiles	affections respiratoires asthme, maux de tête accident cardio-vasculaire	pluies acides (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) corrosion, réduction de la visibilité	(...)	0,15	2
<b>CO</b>	Combustibles fossiles biomasse	manque d'oxygénation	effet de serre	0,15 mortel	2 > 5000	50 ppm
<b>CO<sub>2</sub></b>	Combustibles fossiles déforestation	Aucun	effet de serre			
<b>NO<sub>2</sub> (NO)</b>	Combustibles fossiles biomasse	affections respiratoires asthme, maux de tête	pluies acides (H <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> ) réduction de la visibilité	0,15 (...)	0,25 (...)	3 (25)
<b>O<sub>3</sub></b>	moteurs (NO <sub>x</sub> & HC + UV)	maladies respiratoires pathologie de l'œil	smog effet de serre	(...)	(...)	0,1
<b>CH<sub>4</sub> (HC)</b>	Combustibles fossiles élevages, marais ...	troubles nerveux	effet de serre	(...)	(...)	(...)

De plus, on peut ajouter que :

- ☛ certains de ces gaz ont aussi une action positive ( $\text{NO}_x$  et  $\text{O}_3$ ) ou négative ( $\text{CO}$  et  $\text{HC}$ ) sur le pouvoir autonettoyant de l'atmosphère ;
- ☛ d'autres gaz participent à l'effet de serre ( $\text{CFC}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ) mais le  $\text{CH}_4$  est celui dont le pouvoir est le plus puissant ;
- ☛ il n'est pas fait mention des particules en suspension dans l'air mais leur émission représente aussi une cause importante de pollution ;
- ☛ la concentration en  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère a très peu évoluée au cours du dernier siècle avec une valeur proche de 290-300 ppm mais a beaucoup augmenté au cours des vingt dernières années pour atteindre une valeur moyenne de 350-360 ppm. La concentration estimée en 2030 est de 400-550 ppm. Dans le même temps, la température moyenne à la surface de la Terre est passée de  $14,9^\circ\text{C}$  à  $15,6^\circ\text{C}$ .

Cette liste montre donc bien les conséquences d'une non maîtrise des émissions de ces différents composés pour l'environnement, car on voit que la marge de sécurité entre le niveau moyen et le seuil de danger est très faible pour certains gaz ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  et  $\text{O}_3$ ). Cette maîtrise passe par l'identification des différents principaux émetteurs de polluants et, dans le cadre de notre étude, on s'intéressera au domaine de l'automobile et aux moyens mis en œuvre pour réduire certaines de ces émissions.

### **I.1.2 Réduction des émissions de l'automobile**

---

En Europe, on évalue la part des émissions des différents polluants due uniquement au trafic routier à 66% pour le  $\text{CO}$ , 19% pour le  $\text{CO}_2$ , 51% pour les  $\text{NO}_x$ , 34% pour les hydrocarbures ( $\text{HC}$ ) et 41% pour les particules. L'intérêt de ce chapitre est donc de comprendre le comportement en post combustion du moteur à explosion et d'appréhender les différentes évolutions qui vont dans le sens d'une réduction de ces émissions en polluants à l'échappement.

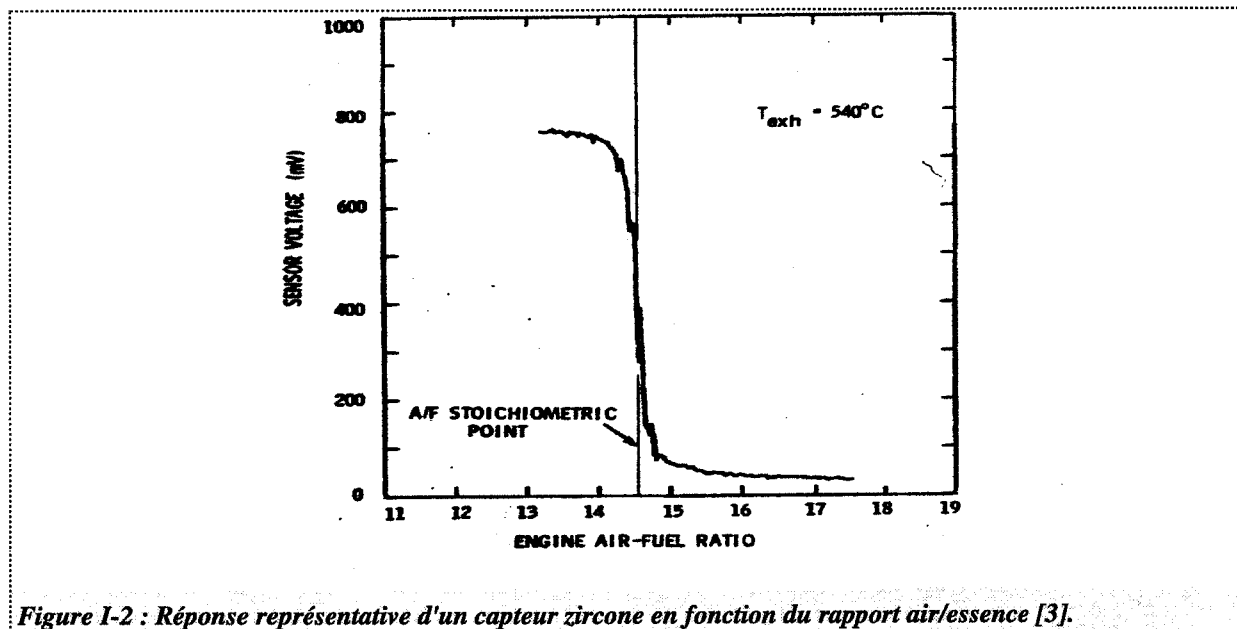
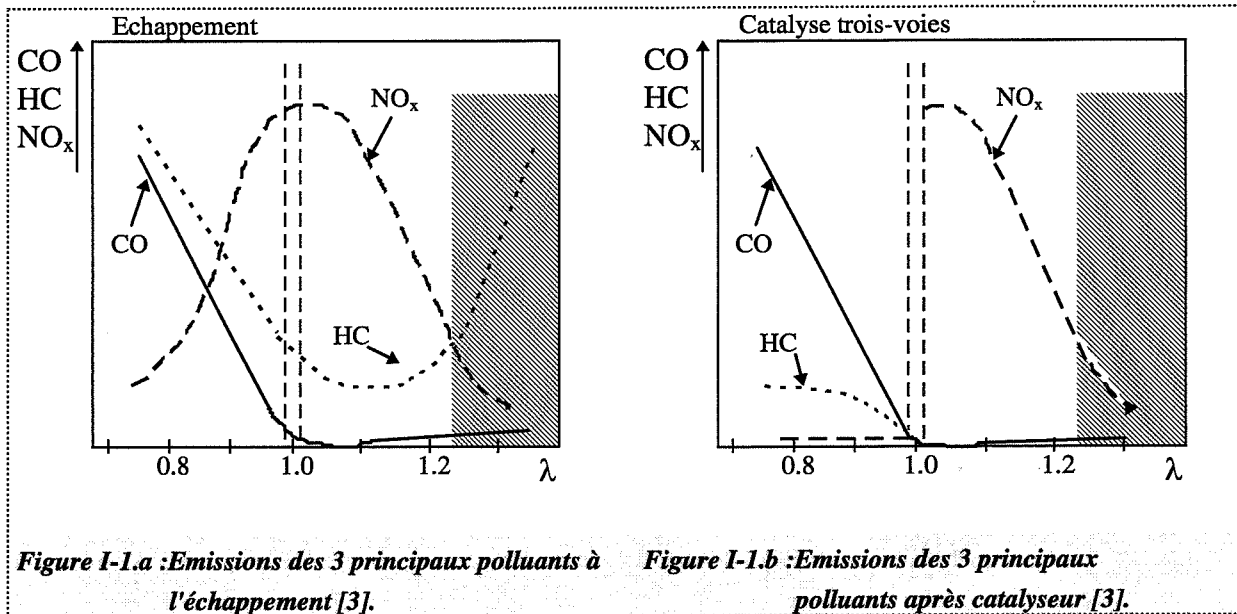
Le moteur est un réacteur chimique qui transforme un mélange air/carburant en un ensemble de produits de la combustion dont la composition est la suivante :

N <sub>2</sub>	Ar	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
70 - 75 %	1 %	0,2 - 2 %	10 - 14 %	10 - 13 %
CO	HC	NO <sub>x</sub>	H <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>
0,02 - 2 %	0,02 - 1 %	0,01 - 4 %	0,1 - 2 %	0,005 %

L'azote (N<sub>2</sub>), qui représente 79% de la composition initiale de l'air, va produire NO à haute température (2000°C) qui à son tour va se transformer en NO<sub>2</sub> lorsque la température des gaz diminue (< 600°C). Le carburant (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) va produire CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O mais aussi CO si la combustion est incomplète. Enfin une part des hydrocarbures (HC) qui s'adsorbent autour du piston ne sont pas portés à haute température. Ils peuvent alors se transformer par crackage en d'autres hydrocarbures plus légers. Lors de la descente du piston, ils subissent une trempe et désorbent. On les appelle les hydrocarbures imbrûlés.

On peut voir, sur la figure I-1.a, les variations des émissions des trois principaux polluants (CO, HC et NO<sub>x</sub>) à l'échappement en fonction de la richesse du moteur [3]. La richesse du moteur (symbolisée par  $\lambda$ ) est définie comme étant le rapport entre la valeur réelle du ratio [masse d'air/masse de carburant] et la valeur de ce ratio à la stoechiométrie (qui vaut 14,7). Lorsque la richesse est inférieure à 1, le moteur fonctionne en combustion dite « riche ». On est alors en excès de carburant par rapport à l'air et on favorise les émissions en CO et HC. Lorsque la richesse est supérieure à 1, le moteur fonctionne en combustion « pauvre », on est ainsi en présence d'un excès d'oxygène par rapport au carburant et on voit que les émissions en polluants sont, dans une certaine limite, relativement réduites (surtout pour le CO).

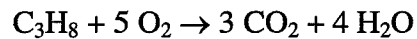
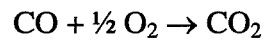
Il est donc important d'avoir un contrôle en temps réel de cette stoechiométrie afin de maintenir le rapport air/carburant dans la zone de travail choisie (combustion « pauvre » ou « riche »). Cette régulation est réalisée au moyen d'un capteur de gaz élaboré à base de Zirconium appelé aussi sonde Lambda ( $\lambda$ ). La figure I-2 montre que ce capteur présente une variation abrupte du potentiel autour de la stoechiométrie : de 0 à 800 mV lorsqu'on passe d'une valeur de  $\lambda$  supérieure à 1 à une valeur inférieure à 1. Un système électronique exploite cette information et permet de commander l'injection du mélange dans la chambre de combustion.



La réduction des émissions en polluants passe par la transformation des gaz dans la ligne d'échappement. Cette solution actuelle du traitement des gaz à l'échappement est appelée catalyse de postcombustion. Dans le cas des moteurs à essence (non Diesel) sa fonction consiste à réaliser, au moyen de convertisseurs dits « trois-voies », l'oxydation du CO et des hydrocarbures (HC) en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, et la réduction des oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) en N<sub>2</sub> [4]. Le convertisseur est composé de métaux nobles (Pt/Pd/Rh) déposés sur un support constitué d'alumine de grande surface spécifique (~100 m<sup>2</sup>/g) et de céline (10 à 20% en poids). La figure I-1.b montre l'efficacité de la réduction des trois polluants après catalyse.

Les principales réactions catalysées par le platine, le palladium et le rhodium sont :

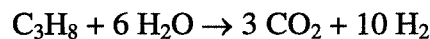
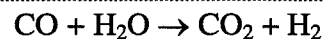
☛ **Oxydation du CO et des hydrocarbures (exemple du propane) :**



Les trois métaux oxydent le CO alors que le platine et le palladium sont les plus actifs vis-à-vis des HC.

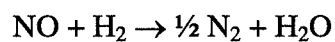
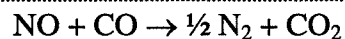
La forte présence d'eau dans le mélange favorise aussi l'oxydation du CO et des HC.

*Conversion du gaz à l'eau ou Water Gas Shift :*



La première réaction est favorisée par le platine supporté par la cérine et la seconde est favorisée par le rhodium.

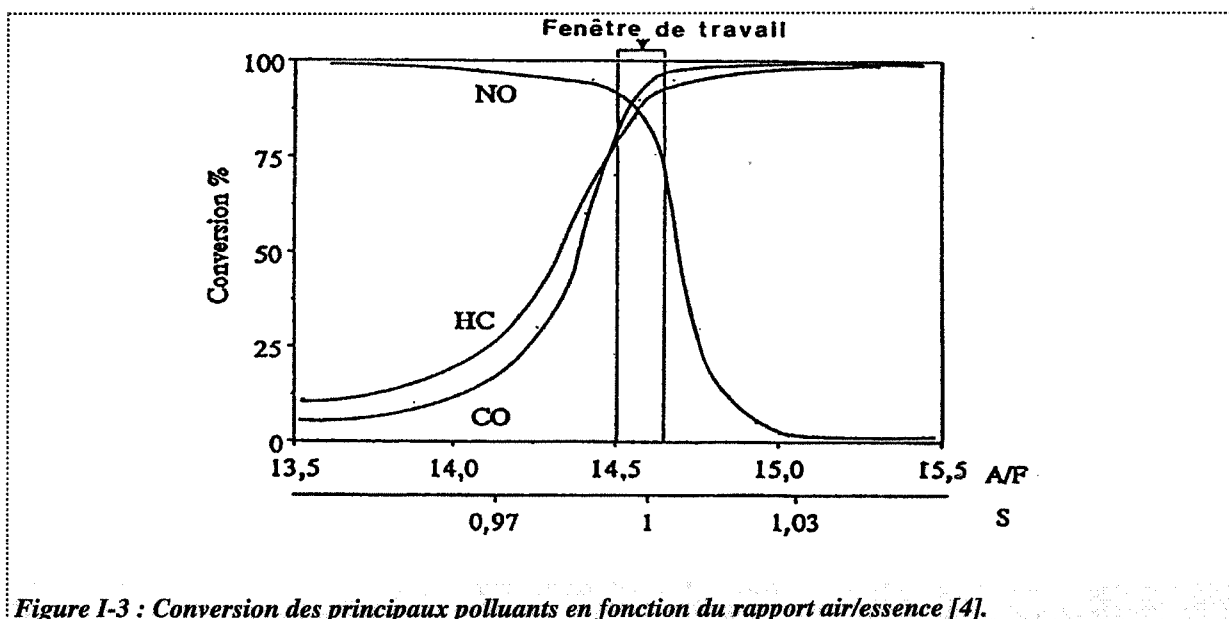
☛ **Réduction des oxydes d'azote (exemple du NO qui est le composant principal des NO<sub>x</sub>) :**



Le Rhodium est le composant essentiel de ce processus.

Si on regarde de plus près la conversion en fonction du ratio air/carburant (figure I-3), on observe que cette efficacité est optimum dans une fenêtre de travail qui se situe autour de la stoechiométrie.





Cette transformation dans la ligne d'échappement permet ainsi de convertir, dans le cas des moteurs à essence, pratiquement 100% du CO et des hydrocarbures et environ 80% des  $\text{NO}_x$ . En fait de telles performances ne sont pas toujours vérifiées. Elles impliquent des conditions thermodynamiques qui ne sont pas forcément satisfaites dans toutes les conditions de fonctionnement du moteur comme nous le verrons dans le paragraphe suivant. Mais la catalyse de postcombustion apparaît toutefois comme la solution la plus efficace pour tous les types de véhicules à moteur et c'est à partir de cette technologie que l'on peut espérer satisfaire les normes européennes.

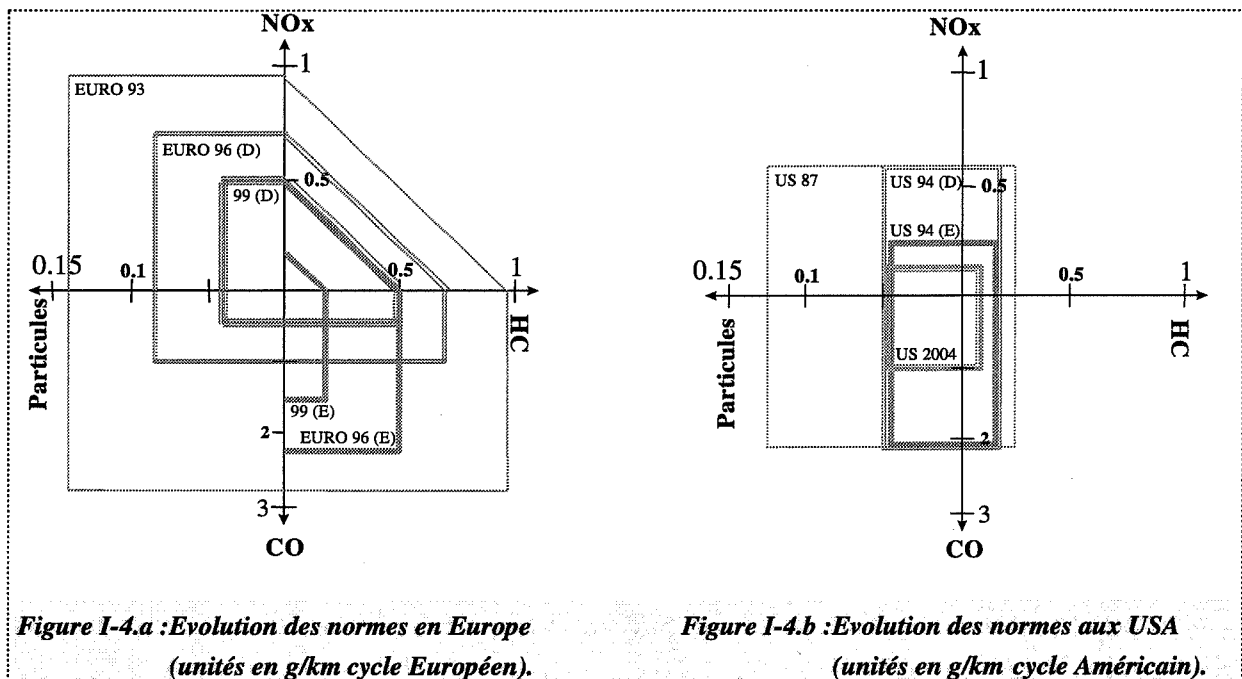
### I.1.3 Normes Européennes

Nous nous intéresserons ici à l'évolution chronologique des directives européennes et américaines en matière de réduction des émissions et les choix technologiques que cela implique dans le domaine de l'automobile.

Les deux graphiques (figures I-4.a et I-4.b) montrent les limites des émissions en CO,  $\text{NO}_x$ , HC et particules, applicables aux véhicules à moteurs Essence (E) et Diesel (D). On peut difficilement comparer quantitativement les deux graphiques car les tests standards ne sont pas les mêmes entre les Etats-Unis et l'Europe mais, d'un point de vue qualitatif, il est intéressant de noter l'effort global de réduction des émissions en particules et en CO,  $\text{NO}_x$  et

HC. Cette politique se déroule en plusieurs étapes. On observe ainsi qu'en Europe on a orienté de façon différente la réduction des émissions des véhicules à moteur essence et diesel à partir de 1996. En revanche les Etats-Unis marquent moins la distinction entre les deux types de moteurs.

On peut donc corrélérer ces évolutions avec les choix technologiques qui y sont associés. Par exemple, avant 1996, seuls les véhicules à essence nécessitaient un pot catalytique et, compte tenu du marché, les véhicules à moteur Diesel doivent dorénavant en posséder un. Actuellement, afin de satisfaire les futures directives (1999), les progrès technologiques ne sont plus uniquement concentrés sur le pot catalytique en particulier mais aussi sur la gestion des phases où il n'est pas assez efficace (au démarrage par exemple).



Enfin, on peut évoquer la norme OBD (On Bord Diagnostic) fixée par l'état de la Californie, dont on commence aussi à parler en Europe. Le principe consiste en un système de diagnostic embarqué qui permettrait d'identifier la défaillance d'un élément du système de dépollution. Les fonctions principales à contrôler seraient l'efficacité du catalyseur et l'efficacité de la sonde Lambda.

La plupart de ces systèmes laissent supposer l'utilisation de capteurs de gaz dont la conception simple peut aider les constructeurs à satisfaire une partie de ces directives.

## **I.2 Les capteurs de gaz**

---

Pour qu'un capteur soit susceptible d'être commercialisé il faut que ce dernier respecte des critères de sélectivité, de sensibilité et de stabilité. Ceci implique qu'un grand nombre de ces capteurs sont encore à l'état de développement dans les différents centres de Recherche. L'intérêt de ce chapitre est donc d'étudier les différents capteurs de gaz développés actuellement, en mettant l'accent sur les capteurs de type potentiométrique qui entrent dans le champ de notre application. On évoquera ici uniquement les principes de détection, le détail des phénomènes relevant de la compréhension seront abordés dans le chapitre I.3.

Deux grandes familles de matériaux sont aujourd'hui exploitées dans le domaine des capteurs de gaz : les oxydes semi-conducteurs et les électrolytes solides. Pour chacune de ces familles des capteurs sont commercialisés. Si les oxydes semi-conducteurs sont plus développés dans le cadre de la détection de polluants présents dans l'atmosphère (c'est le cas du  $\text{SnO}_2$  avec le CO), les électrolytes solides présentent plus d'avantages dans le contrôle de procédés de combustion (exemple de la sonde Zircone pour la détection de l'oxygène). Les recherches actuelles s'appuient donc de ces deux familles afin de développer une nouvelle génération de capteurs à partir soit de nouveaux matériaux, soit de nouvelles technologies.

### **I.2.1 Oxydes semi-conducteurs**

---

Pour les oxydes semi-conducteurs de type n (et plus particulièrement le  $\text{SnO}_2$ ) la conductivité du matériau, qui est essentiellement de type électronique, résulte de la présence d'électrons libres associées à des lacunes d'oxygène [5]. Sous l'effet d'un gaz réducteur ou oxydant la conductivité électrique de ce matériau va varier. Les performances de ce type de capteurs sont généralement liées à la morphologie des matériaux, leur mode de mise en forme (couches minces, poudre frittée...) et aux éléments catalytiques étrangers qui peuvent être soit incorporés dans l'élément sensible, soit dispersés à sa surface [6, 7, 8, 9].

Depuis plus d'une quinzaine d'années, une part importante de l'activité du laboratoire de Chimie Physique des semi-conducteurs de l'Ecole des Mines concerne le développement d'un tel capteur. Très sensible à l'action de nombreux gaz, ce capteur présente l'inconvénient de réagir au  $\text{NO}_2$  et au CO avec des variations de conductivités électriques opposées. Ceci le rend

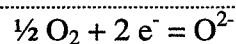
quasiment inapte à l'application automobile. Beaucoup de recherches sont donc axées sur l'utilisation d'autres oxydes, sur différents dopage du  $\text{SnO}_2$  [10, 11, 12] ou sur l'ajout de filtres en surface (zéolithes). Le Japon, à travers les travaux de l'équipe du Professeur Yamazoe, est un des pays à la pointe de la recherche dans ce domaine. Enfin, un certain nombre de travaux publiés par la société Siemens [13, 14] font état du développement d'une sonde Lambda à partir d'oxydes semi-conducteurs tels que  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  et  $\text{CeO}_2$ . Ces capteurs présentent de bon temps de réponse et travaillent à partir de  $600^\circ\text{C}$ .

### I.2.2 Electrolytes solides

---

Le matériau sensible est un conducteur ionique qui, placé entre deux électrodes métalliques, constitue une chaîne galvanique. Le potentiel électrique à chaque électrode est fixé par l'activité de l'espèce électroactive échangée à l'interface électrode/électrolyte. Si l'activité de cette espèce électroactive est différente sur chaque électrode, il apparaît alors une différence de potentiel. D'un point de vue pratique, on utilise une électrode dite de référence placée dans un compartiment étanche parfaitement isolé de l'électrode dite de travail. La concentration du gaz est fixée dans la cellule de référence et on évalue sa concentration dans le compartiment de mesure à travers une formule de type Nernst.

☛ *Exemple de la sonde à oxygène ou sonde Lambda* : la détection de l'oxygène s'effectue à partir d'un électrolyte composé de Zircone ( $\text{ZrO}_2$ ), conducteur par ions  $\text{O}^{2-}$ . La réaction électrochimique est la suivante :



La force électromotrice est donnée par la formule :

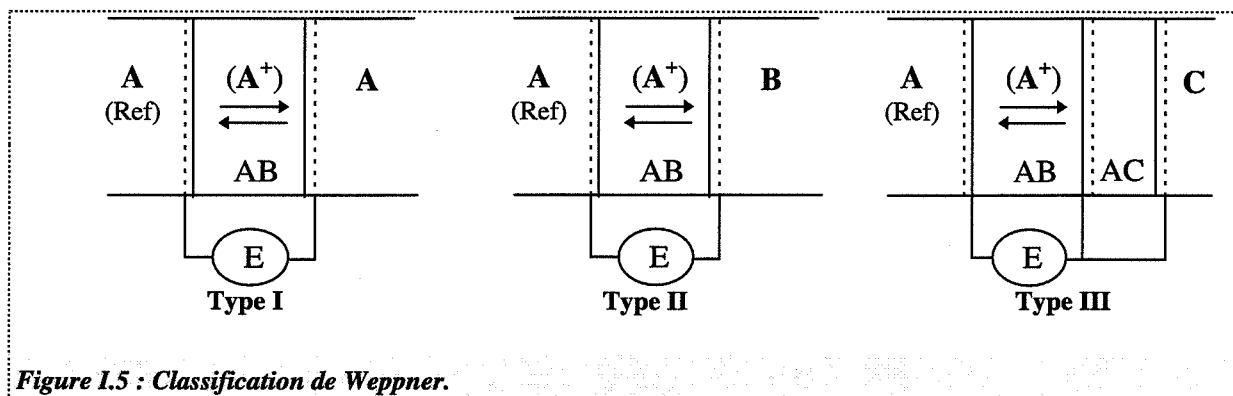
$$E = \frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{P_{\text{O}_2 \text{ mesure}}}{P_{\text{O}_2 \text{ référence}}} \right)$$

Cette sonde à oxygène, bien qu'elle soit exploitée depuis de nombreuses années, fait encore l'objet de nombreuses recherches notamment en ce qui concerne l'abaissement de sa

température de fonctionnement [15]. Elle reste une référence dans le domaine de l'électrochimie appliquée à la détection des gaz et, une grande part de la réflexion menée dans cette étude s'inspire des travaux du laboratoire d'Ionique et d'Electrochimie du Solide de Grenoble (L.I.E.S.G) publiés en 1994 dans le livre « Electrochimie du solide » [16].

Weppner [17] a classé les capteurs potentiométriques à base d'électrolyte solide en trois types selon que :

- ☛ l'espèce à détecter (A) est identique à l'ion mobile ( $A^+$ ) de l'électrolyte (AB) :  
 $\Rightarrow$  **type I** de la figure I-5 (cas de la sonde à oxygène)
- ☛ l'espèce à détecter (B) est identique à l'ion immobile de l'électrolyte (AB)  
 $\Rightarrow$  **type II** de la figure I-5
- ☛ l'espèce à détecter (C) est identique à un composé d'une phase auxiliaire (AC) contenant l'ion mobile ( $A^+$ ) de l'électrolyte (AB)  $\Rightarrow$  **type III** de la figure I-5.



Pour les gaz tels que  $SO_x$ ,  $NO_x$ , CO et  $CO_2$ , comme il n'existe pas de conducteur ionique avec les anions  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  et  $CO_3^{2-}$  respectifs, il est possible d'élaborer des capteurs à partir d'électrolyte conducteurs par ions sodium  $Na^+$  (NASICON, alumine bêta) et d'utiliser une électrode de **type III** à base de sulfate, de nitrate ou de carbonate de sodium [18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25]. Ces travaux montrent la bonne spécificité de ces cellules pour les gaz concernés mais dans des domaines de température et de concentration en gaz bien précis. En effet, on perd en grande partie la stabilité de l'électrolyte en température en ajoutant un oxyde binaire qui présente le désavantage de n'être stable que dans une gamme de températures beaucoup plus réduite :

- ☛  $\text{NaNO}_3$  et  $\text{NaNO}_2$  utilisés pour la détection des  $\text{NO}_x$  se décomposent partir de  $300^\circ\text{C}$  et ne permettent pas d'avoir des cinétiques de réponses suffisamment rapides à basse température.
- ☛  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  pourraient être exploités directement en tant qu'électrolytes pour des cellules de **type II** de par leurs propriétés conductrices mais présentent le désavantage d'être soit polymorphe (transformation orthorhombique/hexagonale vers  $250^\circ\text{C}$  pour le  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), soit d'être relativement sensible à l'humidité ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). On les utilisent donc souvent en tant que phase auxiliaire dans des cellules de **type III** pour lesquelles on arrive plus facilement à corriger ces défauts (films minces ou ajout d'un autre oxyde stabilisateur).

On voit donc bien que ces structures, bien qu'elles soient très performantes, présentent les désavantages de posséder un domaine de températures de fonctionnement relativement réduit et de nécessiter une atmosphère de référence afin de fixer le potentiel d'une électrode. Il est donc apparu au cours des années 80, une nouvelle série de capteurs fonctionnant non plus sur la recherche d'un état d'équilibre (Nernst), mais sur l'exploitation des cinétiques des réactions électrochimiques. Ces capteurs de gaz dits « non-Nernstiens » appartiennent dans l'ensemble au **type I** de la classification de Weppner et ne nécessitent pas forcément la présence d'atmosphère de référence. Le principe est basé sur le fait que l'espèce électroactive intervient à la fois dans la réaction d'électrode et dans une seconde réaction d'oxydoréduction. Nous nous intéresserons donc plus particulièrement à ce type de capteurs auquel appartient le capteur alumine bêta qui fait l'objet de cette étude.

### **I.2.3 Capteurs à potentiel mixte ou « Capteurs Non-Nernstiens »**

---

Ces capteurs n'obéissent pas à la loi de Nernst mais exploitent, à titre d'exemple, les anomalies enregistrées sur la force électromotrice d'une sonde à oxygène, attribuées pour l'essentiel à des réactions d'oxydoréduction interférentes et catalysées par les électrodes métalliques, comme c'est le cas avec le Platine dans un mélange contenant de l'oxygène et du CO [26, 27, 28].

En 1980, Okamoto proposait ainsi un capteur de gaz élaboré à base de Zircone pour la détection de faibles concentrations de CO dans l'air à des températures comprises entre 250 et 350°C [29]. Ces travaux montraient aussi la faisabilité d'un capteur de gaz ne présentant aucun compartiment de référence, l'électrode de mesure étant en contact direct avec le mélange à analyser et l'électrode dite de référence étant recouverte d'une couche d'oxyde métallique destinée à la protéger de la réaction avec le CO.

Référence	Mesure (potentiel mixte)
$O_{\text{adsorbé}} + 2 e^- = O^{2-}$	$O_{\text{adsorbé}} + 2 e^- = O^{2-}$
	$O_{\text{adsorbé}} + CO = CO_2 + 2 e^-$

En 1982, Williams a déposé un brevet concernant un capteur de gaz élaboré à partir d'un électrolyte solide (Zircone ou alumine bêta) qui exploite les phénomènes de potentiel mixte pour détecter soit des changements de composition de la phase gazeuse (air/N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>), soit la présence de gaz réducteur ou oxydant dans l'air tel que CO [30, 31]. Le dispositif présenté ne comporte pas de compartiment de référence mais possède deux électrodes métalliques différentes, l'une en or et l'autre en platine, déposées sur la même face de l'électrolyte (figure I-6); ce capteur pouvant fonctionner à des températures inférieures à des cellules de type Nernst (< 500°C) et avec des électrolytes conducteurs par des ions oxygène (Zircone) ou sodium (alumine bêta). Williams explique alors les phénomènes observés à partir du potentiel mixte qui, à l'état stationnaire sur deux électrodes différentes, génère la différence de potentiel enregistrée aux bornes du capteur (figures I-7).

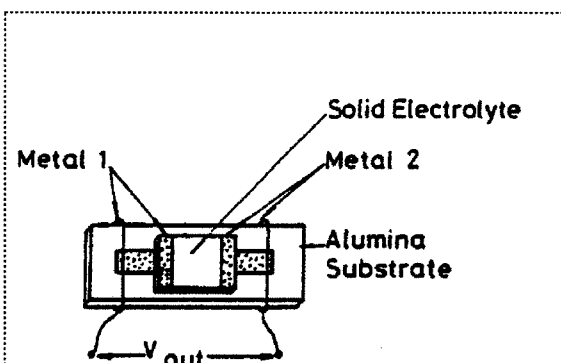


Figure I-6 : Configuration du capteur à potentiel mixte d'après Williams

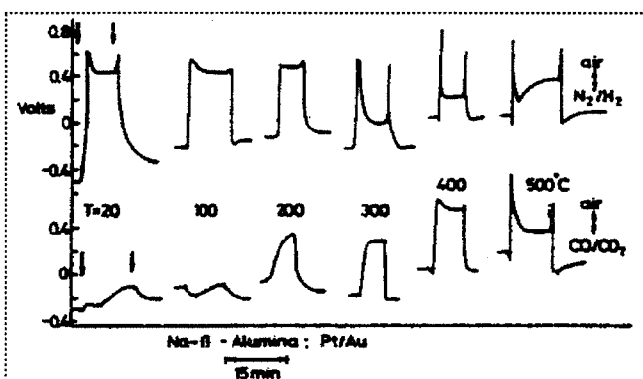


Figure I-7 : Réponses du capteur à potentiel mixte élaboré à base d'alumine-β (En haut réponses air/N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> 30%, en bas réponses air/N<sub>2</sub> + CO 5% + CO<sub>2</sub> 5%).

Il est de plus intéressant de noter que les pics et les réponses transitoires observés sont attribués selon Williams à des phénomènes capacitifs : lorsqu'on change le gaz, la capacité de l'électrode change et, à charge constante, provoque l'apparition d'un potentiel qui ensuite se réajuste à la nouvelle valeur de la charge fixée par le nouveau potentiel. Etant donné la proche similitude de ce capteur avec le notre, nous verrons au cours de notre étude l'importance que l'on peut accorder à ce phénomène.

En 1993, suite à la thèse de doctorat d'E. Fascetta, le laboratoire de Chimie Physique des semi-conducteurs de l'Ecole des Mines a déposé un brevet concernant un dispositif de détection de gaz élaboré à partir d'alumine bêta dont le principe est similaire à celui présenté par Williams, mais dont l'électrolyte est sensiblement différent [32, 33]. Nous reviendrons plus en détail sur ce capteur, qui est l'objet de cette étude dans la deuxième partie de cette étude, mais il paraît important d'observer que ce choix est en phase avec un certain nombre de travaux d'autres laboratoires exploitant ces phénomènes. Ceci confirme l'intérêt croissant porté au cours de ces dernières années à ce type de capteurs pour l'application automobile.

En 1995, afin d'éliminer l'influence de l'oxygène sur capteur sensible au  $\text{CO}_2$  de **type III** avec compartiment de référence (cellule A), l'équipe du Professeur Yamazoe a proposé un capteur dont la structure est composée de deux électrodes d'or et de platine déposées sur une même face en contact avec la même atmosphère gazeuse (cellule B) [34] :

(A) :  $\text{O}_2$  (air référence), Platine // Zircon //  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  / Or,  $\text{O}_2 + \text{CO}_2$  (mesure)

(B) :  $\text{O}_2 + \text{CO}_2$  (mesure), Platine // Zircon //  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  / Or,  $\text{O}_2 + \text{CO}_2$  (mesure)

En 1996, au sein du même laboratoire, un nouveau capteur de gaz sensible au  $\text{NO}_x$  a été proposé [35]. Ce dernier possède deux compartiments et deux électrodes de platine dont une est déposée sur une couche sensible (cellule C). Ensuite, le même type de capteur a de nouveau été proposé dans une configuration avec une seule atmosphère (cellule D) [36] :

(C) : air (référence), Platine // Zircon //  $\text{CdMn}_2\text{O}_4$  / Platine,  $\text{NO}_x + \text{air}$  (mesure)

(D) :  $\text{NO}_x + \text{air}$  (mesure), Platine // Zircon //  $\text{CdMn}_2\text{O}_4$  / Platine,  $\text{NO}_x + \text{air}$  (mesure)



Ceci montre donc bien l'étendue des possibilités offertes par des structures possédant non plus une dissymétrie liée à phase gazeuse (référence et mesure) mais uniquement une dissymétrie dans le choix des électrodes. Du point de vue conceptuel ce type de capteurs montre qu'un électrolyte dont les électrodes sont plongées dans une même atmosphère de mesure peut générer une différence de potentiel et, de plus, qu'il n'est plus forcément nécessaire de développer une électrode de **type III** pour détecter des gaz tels que  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  et  $\text{CO}_x$ . Enfin, ces capteurs qui ne possèdent pas de compartiment de référence présentent aussi l'avantage d'être d'une grande simplicité technologique, permettant un fort développement des techniques de dépôt des matériaux en couche épaisse.

### I.3 Electrochimie du solide appliquée à la détection des gaz - Etude de l'électrode à gaz

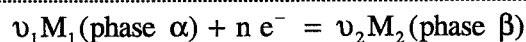
---

Ce chapitre définit le cadre scientifique de notre étude. Nous rappellerons certaines bases thermodynamiques d'électrochimie et définirons les notions de potentiel électrique d'une phase et de potentiel électrochimique d'un des constituants d'une phase. Ensuite, nous nous intéresserons aux interfaces gaz/semi-conducteurs et au cas de l'électrode à gaz à travers l'étude de l'électrode à oxygène, pour laquelle les théories sont actuellement les plus développées.

#### I.3.1 Notions d'électrochimie

---

On considère le système fermé siège d'une réaction électrochimique (cellule galvanique). Une réaction électrochimique étant une réaction pour laquelle il y a transfert d'une charge d'une phase à une autre.



$M_i$  : constituant,  $\nu_i$  : coefficient stoechiométrique

Degré d'avancement :  $d\xi = \frac{dn_{e^-}}{nF}$  avec  $dn_{e^-}$  : variation du nombre de moles d'électrons.

Si on applique le **premier principe de la thermodynamique** (principe de la conservation de l'énergie) pour le système n'échangeant que de l'énergie avec l'extérieur (pas d'échange de matière), la variation d'énergie interne s'exprime par :

$$dU = d_e Q + dW$$

avec  $d_e Q$  : échange de chaleur avec l'extérieur

$dW$  : énergie échangée avec l'extérieur autre que calorifique (ici électrique).

Quelque soit le type (générateur ou récepteur) on a :

$$dW = -\Delta\phi \, dn_{e^-}$$

avec  $\Delta\phi$  : tension électrique de la cellule.

Le **second principe de la thermodynamique** (principe d'évolution) nous donne la variation d'entropie :

$$dS = \frac{d_{re} Q}{T}$$

avec  $T$  : température absolue du système.

$d_{re} Q$  : variation de chaleur échangée réversiblement avec l'extérieur (susceptible d'être convertie en une autre forme d'énergie :  $dW$ ).

Soit pour un système irréversible :

Variation de chaleur	$d_e Q < d_{re} Q$	variation réversible de chaleur
échangée avec l'extérieur		échangée avec l'extérieur

d'où :

$$d_e Q < T dS$$

On admet donc qu'il existe une variation d'énergie calorifique interne au système  $d_i Q$  positive non compensée par un échange d'énergie  $dW$  et telle que :

$$d_e Q + d_i Q = TdS$$

**Bilan :**

$$dU = TdS - d_i Q + dW$$

On introduit l'enthalpie libre chimique :

$$G = U - TS + pV$$

qui, pour un système isotherme, isobare et isochore, donne :

$$dU = dG + TdS$$

et, en introduisant le degré d'avancement :

$$d_i Q = -dG - nF\Delta\phi d\xi$$

**Rappel :**

On définit l'affinité chimique (liée à la chaleur interne du système irréversible) et le potentiel chimique  $\mu_i$  d'une espèce  $i$  pour un système physico-chimique par :

$$\mathcal{A} = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} \quad \text{et} \quad \mathcal{A} = -\sum_i \nu_i \mu_i$$

avec  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln(a(M_i))$ .

De la même façon on peut écrire l'affinité électrochimique (liée à la chaleur interne du système irréversible) du système électrochimique comme :

$$\tilde{\mathcal{A}} = \frac{d_i Q}{d\xi} = -\frac{dG}{d\xi} - nF\Delta\varphi = \mathcal{A} - nF\Delta\varphi$$

On peut donc définir le potentiel électrochimique tel que :

$$\tilde{\mathcal{A}} = -\sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i = -\sum_i \nu_i \mu_i - nF\Delta\varphi$$

Soit pour une espèce i dans une phase  $\alpha$  :

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi_\alpha$$

On dira qu'une **réaction électrochimique est à l'équilibre** si :

$$\tilde{\mathcal{A}} = 0 \Rightarrow \sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i = 0 \Rightarrow \sum_i \nu_i \mu_i = nF\Delta\varphi$$

Soit :

$$\Delta\varphi_\beta^\alpha = \frac{1}{nF} (\nu_1 \mu_1^\circ - \nu_2 \mu_2^\circ) + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \left( \frac{a(M_1)}{a(M_2)} \right)$$

D'où la formule de Nernst :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \left( \frac{\text{Ox}}{\text{Red}} \right)$$

**Hors équilibre**, l'affinité électrochimique du système devient non nulle

$$\tilde{\mathcal{A}} = \mathcal{A} + nF \Delta\varphi_\beta^\alpha = nF (\Delta\varphi_\beta^\alpha - \Delta\varphi_{\beta_e}^\alpha)$$

On définit ainsi la notion de surtension comme étant la différence entre la tension électrique de la cellule hors équilibre et la tension électrique à l'équilibre.  $\eta$  étant lié à la création d'entropie interne au système :

$$\eta = (\Delta\Phi - \Delta\Phi_e) = \frac{\tilde{\mathcal{A}}}{nF}$$

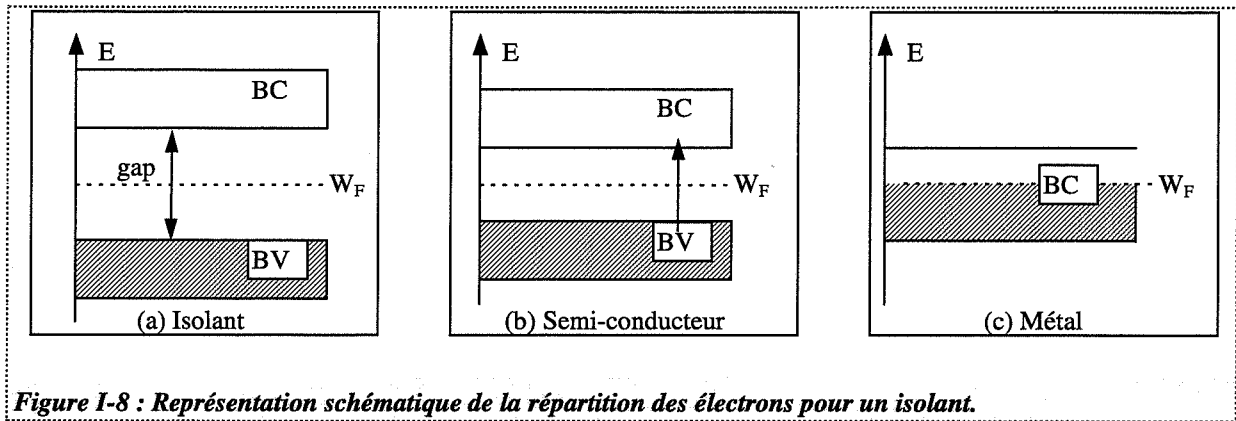
Ce qu'il faut donc retenir ici c'est que l'expression du potentiel selon la formule de Nernst est une évaluation de l'affinité chimique du système électrochimique à l'équilibre, représentant la part chimique de la réaction du système. Lorsque le système n'est plus à l'équilibre, on parlera alors de surtension.

### I.3.2 Potentiel électrochimique des électrons - Potentiel de phase

---

#### ☛ Rappel sur la théorie des bandes :

Dans un cristal, les électrons sont répartis dans des bandes de niveaux énergétiques autorisés, séparées par des bandes interdites (ou **gap**). Au zéro absolu, les électrons de valence occupent la bande de plus basse énergie appelée bande de valence (notée **BV**). La bande de niveau énergétique supérieure, appelée bande de conduction (notée **BC**) est vide. Si le gap est trop élevé, les électrons ne peuvent jamais accéder à la bande de conduction, le cristal est alors considéré comme un isolant électrique (figure I-8.a). Si la valeur du gap est faible (de l'ordre de l'eV), les électrons peuvent alors franchir la bande interdite par excitation thermique et ainsi accéder à la bande de conduction. Le cristal présente alors une conductivité intrinsèque de type électronique et est appelé semi-conducteur intrinsèque (figure I-8.b). Si par contre, on introduit au sein du cristal des d'impuretés à des niveaux énergétiques situés dans la bande interdite, celles-ci vont piéger des électrons ou des trous d'électrons. On va ainsi favoriser une conduction extrinsèque de type électronique et le cristal sera dit semi-conducteur extrinsèque. Enfin, dans le cas particulier des métaux (figure I-8.c), une bande peut n'être que partiellement occupée et le cristal présente alors une forte conductivité.

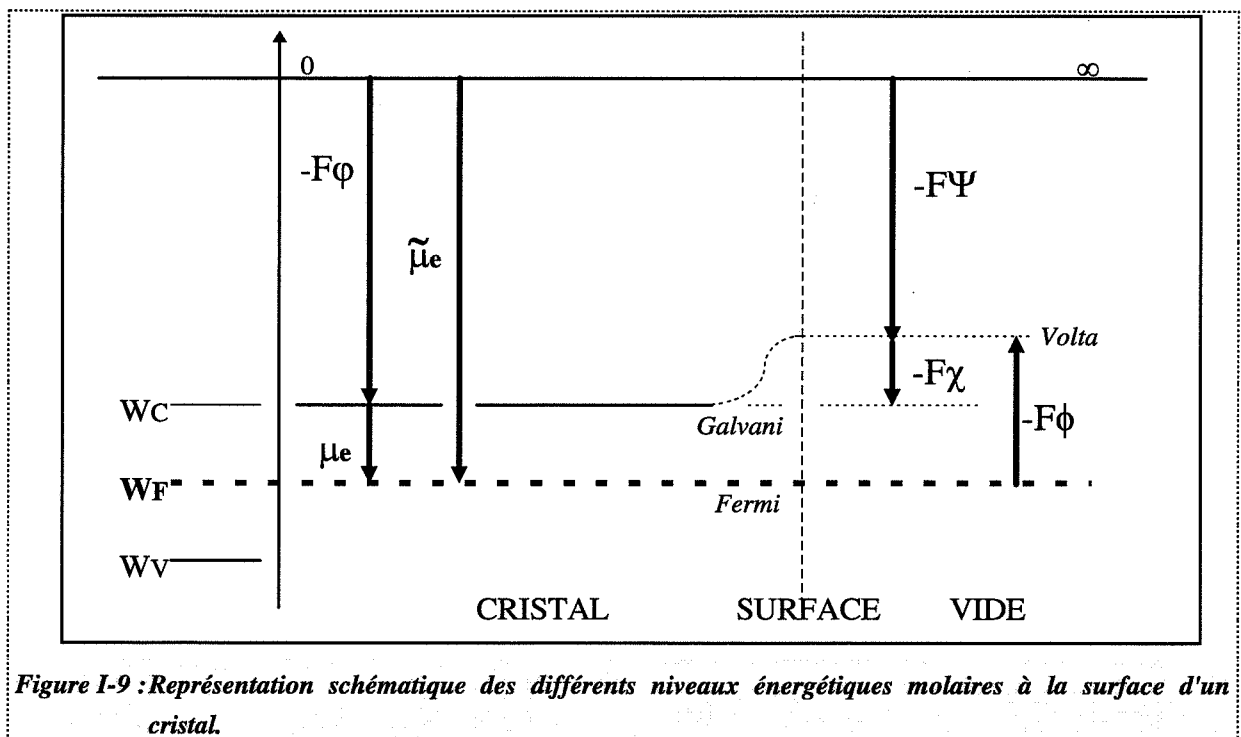


On définit le **niveau de Fermi**  $W_F$  comme le niveau d'énergie moyen des électrons participant à la conduction. Pour un Métal il correspond au niveau d'énergie le plus élevé des électrons, alors que pour un semi-conducteur intrinsèque, il se situe au milieu du gap (l'extraction d'un électron dans la bande de conduction impliquant un possible transfert électronique entre BV et BC et la création d'un trou d'électron dans la bande de valence participant lui aussi à la conduction).

#### ☛ Rappel sur les niveaux énergétiques molaires dans un semi-conducteur :

A l'échelle molaire, on relie le niveau de Fermi  $W_F$  au potentiel électrochimique des électrons de la façon suivante :

$$\tilde{\mu}_e = W_F$$



$F$  est la constante de Faraday ( $96500 \text{ C.mol}^{-1}$ ) telle que :

$$F = N \cdot q \text{ (N : nombre d'Avogadro et } q : \text{ charge élémentaire)}$$

$\phi$  est le *potentiel électrique intérieur* du cristal appelé *potentiel de Galvani* et définit comme le travail nécessaire pour amener un électron du vide (à l'infini) au bas de la bande de conduction. Ce potentiel est la somme de deux termes  $\psi$  et  $\chi$  définis comme :

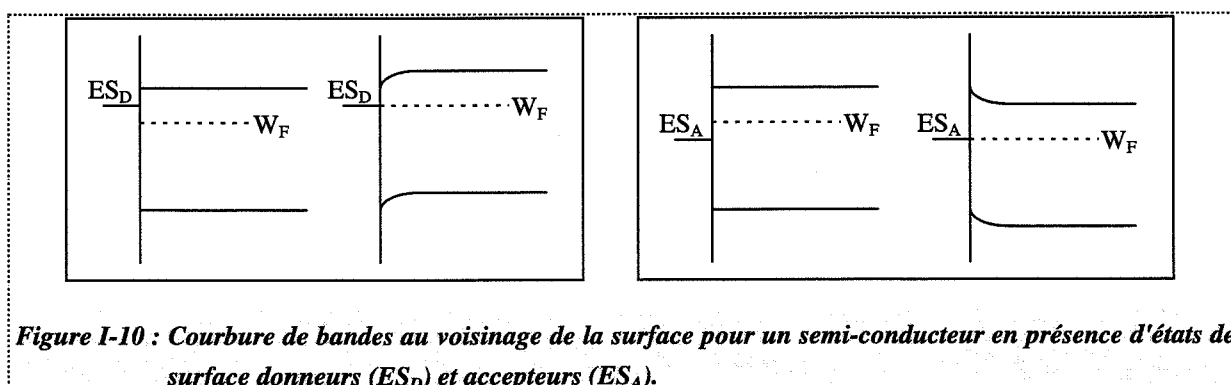
$\psi$  : *potentiel électrique extérieur* appelé *potentiel de Volta* ou travail nécessaire pour amener un électron du vide (à l'infini) à la proche surface du cristal.

$\chi$  : *potentiel électrique de surface* ou travail nécessaire pour amener un électron de la surface à l'intérieur du cristal en franchissant la double couche caractéristique d'interactions d'ordre électrostatiques dues à la distribution de charges à la surface.

$\phi$  est défini comme le *potentiel de sortie* ou *potentiel d'extraction de l'électron* ou travail nécessaire pour amener un électron de l'intérieur du cristal à la surface de potentiel  $\chi$ .

### I.3.3 Interactions gaz/oxyde semi-conducteur

L'adsorption de molécules provenant de la phase gazeuse va créer des états énergétiques de surface extrinsèques au solide et, de la même façon que dans le volume, ces derniers vont piéger des électrons ou trous d'électrons selon leur position par rapport au niveau de Fermi. Ces échanges électroniques créent une charge de surface, due à l'ionisation des espèces adsorbées, et une région de charge d'espace dans le solide qui entraîne une déformation des bandes d'énergie à l'interface gaz/semi-conducteur.



Dans le cas des oxydes métalliques de type semi-conducteur (exemple du  $\text{SnO}_2$ ), on peut donc relier la modification des propriétés électroniques du solide (mesure de la conductivité) à l'adsorption d'un gaz à sa surface, et donc à sa capacité à créer une charge d'espace.

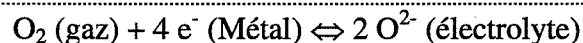
### I.3.4 Réaction d'électrode à gaz

---

Les conducteurs ioniques sont des semi-conducteurs particuliers. En effet, les porteurs de charges sont des ions et la conductivité de type électronique (électrons ou trous d'électrons) est alors minoritaire ( $< 1\%$  de la conductivité totale). Le niveau de Fermi est alors fixé à l'interphase gaz/électrode/électrolyte par l'activité de l'espèce chimique adsorbée qui forme un couple redox. En revanche, dans l'électrolyte, la grande mobilité des ions maintient le potentiel constant. On considère alors le niveau de Fermi comme « flottant » dans le volume. On s'intéresse donc au système, appelé « point-triple », faisant intervenir les trois phases en présence: gaz, électrode métallique, électrolyte.

On évoquera ici l'étude de l'électrode à oxygène pour laquelle les théories sont les plus développées [37]. Cette dernière est constituée d'un électrolyte conducteur par ions  $\text{O}^{2-}$ , d'une électrode métallique (Platine...) considérée comme un réservoir d'électrons, et de la phase gazeuse.

A l'équilibre on a la réaction suivante :



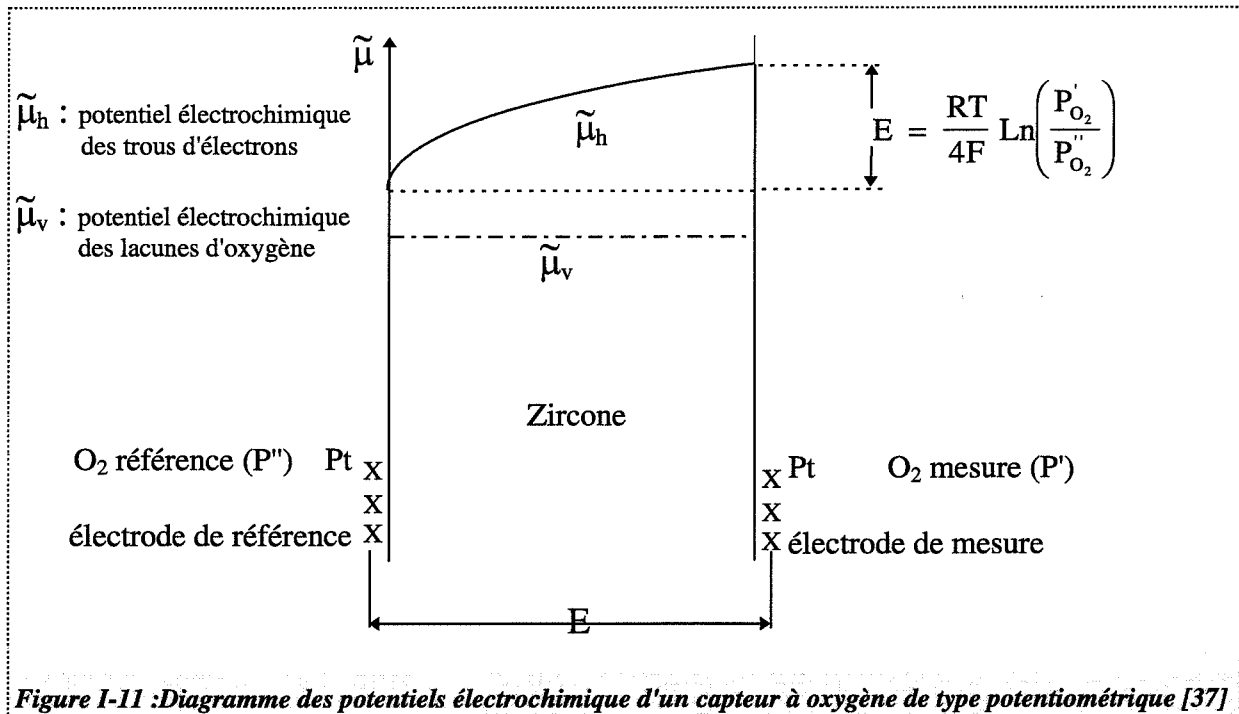
d'où l'expression du potentiel :

$$\varphi_{\text{Métal}} - \varphi_{\text{Electrolyte}} = \frac{1}{4F} \left( \mu_{e^-}^{\circ} + \mu_{\text{O}_2}^{\circ} - 2\mu_{\text{O}^{2-}}^{\circ} \right) + \frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{a(\text{O}_2)}{(a(\text{O}^{2-}))^2} \right)$$

Pour une chaîne galvanique dont les deux électrodes sont plongées dans deux compartiments de concentration différente en oxygène et si les conducteurs métalliques sont identiques, il est donc possible de trouver une expression de type Nernst reliant la force électromotrice mesurée



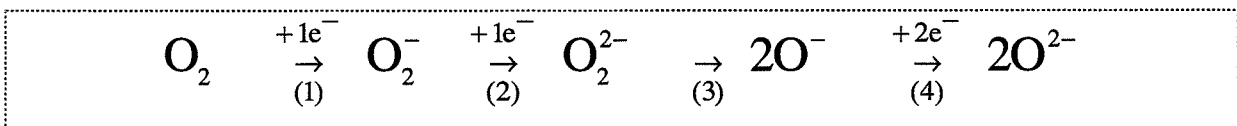
aux bornes du capteur au logarithme du rapport des pressions partielles d'oxygène dans chacun des compartiments (figure I-11).



Un certain nombre de remarques peuvent toutefois être émises quant à la validité de cette formule dans un grand domaine de pressions et de températures. En effet, un certain nombre de phénomènes peuvent entraîner l'apparition d'une f.e.m. non représentative d'une loi de type Nernst. On a recensé quelques uns des principaux cas pour lesquels les conditions d'application de la loi de Nernst ne sont alors plus réunies :

#### ☛ Réaction partielle d'électrode :

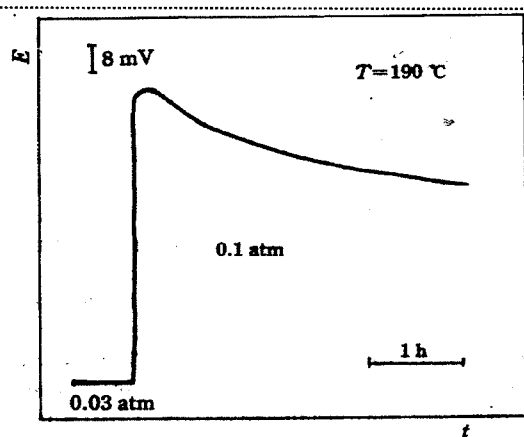
L'adsorption de l'oxygène à la surface des électrodes métalliques, qui est une des étapes principales du processus électrochimique, peut présenter différentes formes adsorbées en fonction de la température :  $O_2$ ,  $O_2^-$ ,  $O_2^{2-}$ ,  $O^-$  et  $O^{2-}$ . Le chemin réactionnel du processus électrochimique proposé est le suivant :



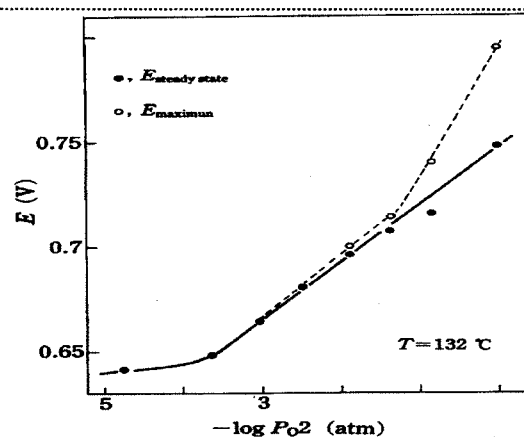
Kleitz et Siebert évoque le fait qu'il n'est pas nécessaire d'atteindre la fin du processus pour que le système génère une f.e.m. de type redox [37]. A titre d'exemple les auteurs mentionnent qu'on peut observer, en diminuant la température, une f.e.m. dont la loi ne correspond plus à l'échange de quatre électrons mais qui tend vers une valeur proche de deux. On parle alors de réaction partielle d'électrode (étape 3 bloquée). Paradoxalement, à basse température, on observe une amélioration de certaines caractéristiques du capteur et en particulier une diminution du temps de réponse (tableau I-2 & figures I-12.a et I.12.b). Les auteurs comparent ce comportement à celui d'une électrode idéalement polarizable. On verra par la suite que cette remarque sera exploitée dans le cadre d'une possible explication du comportement du capteur qui fait l'objet de cette étude.

Température de fonctionnement	n	temps de réponse (min)
80°C	2	80
150°C	2	28
250°C	4	100

*Tableau I-2 : Electrode  $O_2$ , Pt/LaF<sub>3</sub>. Temps de réponse quand le mécanisme de réaction d'électrode correspond à  $n=2$  ou  $n=4$  [37].*



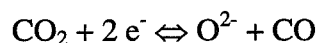
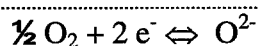
*Figure I-12.a : Réponse transitoire d'une électrode à oxygène à basse température après changement de la pression d'oxygène [37].*



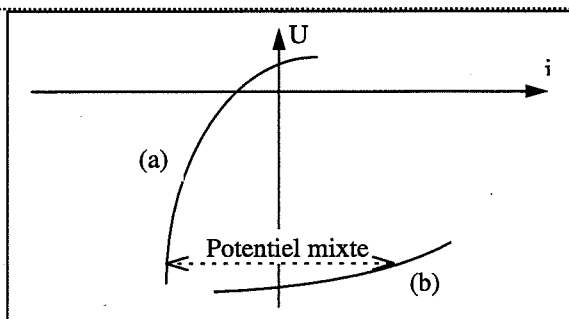
*Figure I-12.b : Vérification de la loi de Nernst des réponses de la figure I-12.a*  
*○ en transitoire*  
*● à l'état stationnaire.*

### ☛ Potentiel mixte :

Dans certaines conditions (système ouvert en particulier) le système ne peut pas atteindre l'état d'équilibre. Il s'établit alors un état stationnaire qui, dans le cas où deux réactions électrochimiques se déroulent simultanément à une même électrode, ne permet plus d'appliquer la loi de Nernst. Le potentiel prit par l'électrode se calcule alors à partir des courants d'échange des deux processus électrochimiques qui ne peuvent être simultanément à l'équilibre. Par exemple :



On s'intéresse dans ce cas aux caractéristiques tension-courant de chacun des processus électrochimique (figure I-13). Comme il n'y a pas de courant global traversant l'électrode, le courant anodique d'une réaction est compensé par le courant cathodique de l'autre et permet ainsi de déterminer le potentiel mixte mesuré à l'électrode.



**Figure I-13 :** Représentation schématique du potentiel mixte

(a) Caractéristique tension/courant de la réaction d' $\text{O}_2$

(b) Caractéristique tension/courant de la réaction  $\text{CO}/\text{CO}_2$ .

### ☛ Réponse transitoire :

Le changement de la pression partielle d'un gaz à l'électrode peut entraîner une surtension due à un rapide équilibre électronique à l'interface gaz/électrode, suivi d'un lent rétablissement de l'équilibre dans le volume de l'électrolyte. Ce phénomène a été observé (figures I-14 & I-15) dans le cas d'électrolyte conducteur mixte  $\text{MgO}$ .

L'expression de la surtension est donnée ainsi par :

$$\Delta V = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{\text{final}}}{P_{\text{initial}}}$$

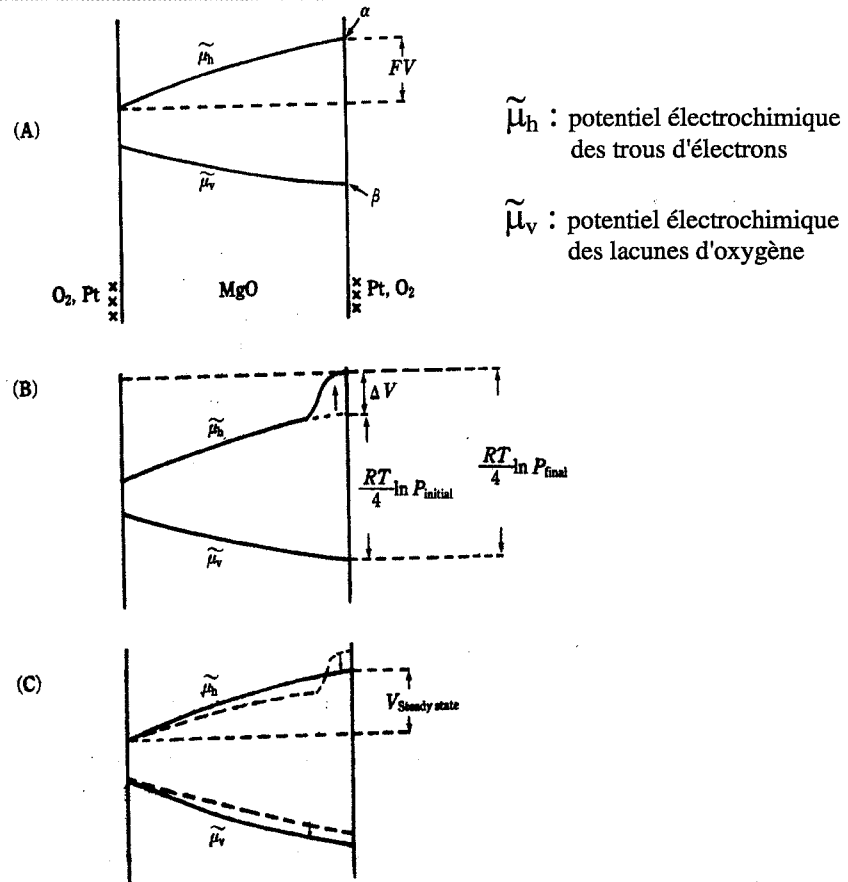


Figure I-14 : Diagramme des potentiels électrochimiques dans le cas de MgO [37].

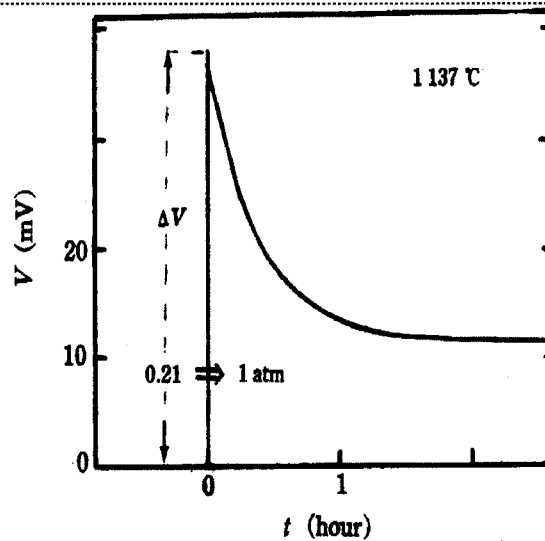
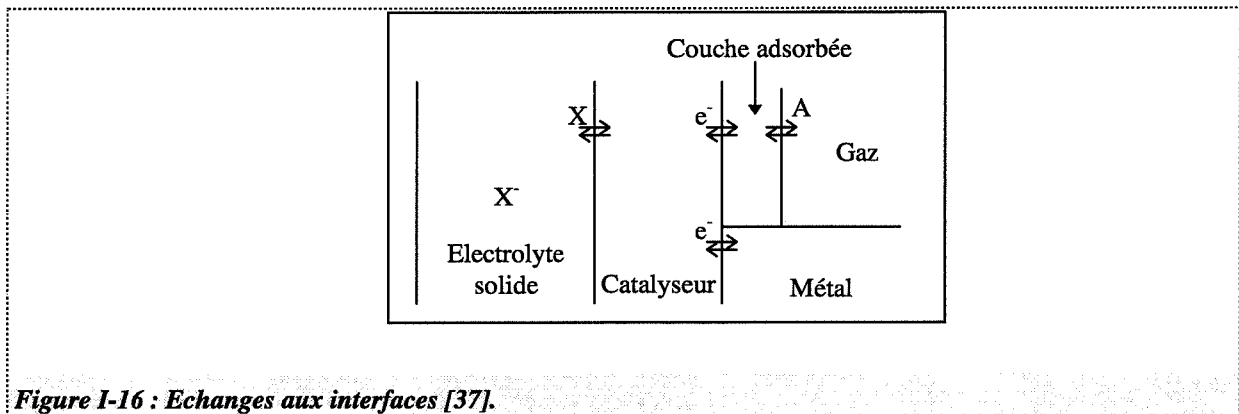


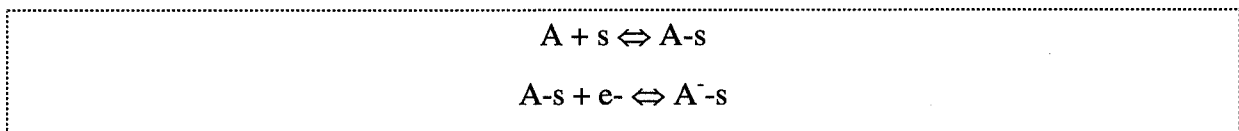
Figure I-15 : Réponse transitoire à un changement de pression en oxygène pour MgO [37].

### ☛ Electrode catalytique :

Dans le cas où l'électrode est constituée d'un oxyde possédant des propriétés catalytiques, placé entre un électrolyte et un conducteur électronique, l'adsorption du gaz va modifier le niveau de Fermi de l'oxyde. Le conducteur électronique permet uniquement la mesure du potentiel interne de l'oxyde à travers un échange purement électronique et, à l'interface oxyde/électrolyte, seulement un équilibre entre espèces ioniques peut être considéré (figure I-16).



Le mécanisme suivant est ainsi proposé :



L'expression du potentiel devient alors :

$$\Delta\varphi = \varphi_{\text{Métal}} - \varphi_{\text{électrolyte}}$$

$$\Delta\varphi = \text{Cste} - \frac{1}{F} \tilde{\mu}_{e^- \text{ catalyseur}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{X^- \text{ catalyseur}}}{a_{X^- \text{ électrolyte}}}$$

Il n'est donc pas nécessaire de considérer la réaction électrochimique globale impliquant l'espèce dans la phase gazeuse et l'espèce réduite dans le réseau de l'électrolyte. Dans ce cas la seule réaction électrochimique se situe à l'interface gaz/oxyde. Cette structure permet un grand nombre de libertés quant au choix des matériaux utilisés pour l'électrolyte et l'oxyde.

On se rend donc bien compte qu'à travers ces différentes perspectives un grand nombre de solutions nous permettent d'anticiper et d'appréhender le comportement d'une électrode à gaz de conception simple, mais pour laquelle l'application de la loi de Nernst peut s'avérer erronée si on ne tient pas compte de toutes les conditions de fonctionnement. Ceci nous autorise aussi à imaginer qu'il est possible d'obtenir une f.e.m. sur un capteur sans pourtant appliquer la loi de Nernst.

## ***Conclusions***

---

Cette première partie rassemble donc un certain nombre d'informations quant au problème de la pollution en général et de la pollution automobile en particulier. Nous avons évoqué aussi les principes de réduction et de conversion des émissions à l'échappement, qui nous permettent de mieux connaître l'origine et les concentrations des gaz émis à l'échappement, et qui démontrent l'intérêt de capteurs de gaz dans le contrôle ou la régulation de procédés de combustion et de dépollution.

Dans cette optique, nous avons volontairement présenté plus en détail les capteurs de type non-Nernstiens qui peuvent satisfaire cette application et qui s'apparentent au sujet de notre étude. Enfin, nous avons axé notre étude scientifique sur l'application de l'électrochimie du solide à la détection des gaz et en évoquant, à travers la présentation de la sonde à oxygène, la formule de Nernst applicable à l'équilibre ainsi que quelques exemples qui ne relèvent plus du domaine de l'état d'équilibre.

Nous avons ainsi défini un certain nombre de bases techniques et théoriques qui vont nous permettre de poursuivre l'effort de développement d'un capteur de gaz de conception simple ainsi que le travail de recherche d'une interprétation des phénomènes qui soit compatible avec ces principes.



**CHAPITRE II :**  
**Capteur alumine bêta.**  
**Mise en forme et caractérisations physico-chimiques de matériaux**

*La première partie de ce chapitre va nous permettre de présenter le capteur qui fait l'objet de cette étude. Nous rappellerons l'originalité du concept dans sa mise en œuvre et nous verrons ainsi comment ce type de capteur peut s'insérer dans le cadre d'un programme de Recherche et Développement pour l'application automobile. La contribution de notre travail à ce projet va être de deux ordres, à savoir :*

- ☛ *Une étude consacrée à l'amélioration de la compréhension des mécanismes réactionnels, qui sera traitée essentiellement dans le dernier chapitre.*
- ☛ *Une étude du développement d'un prototype industriel à partir d'un nouveau procédé d'élaboration du matériau sensible que l'on caractérisera ici par des analyses physico-chimiques dans ce chapitre. La caractérisation par des mesures électriques sera effectuée dans le chapitre suivant.*

*Nous allons donc, à la suite de cette introduction au capteur alumine bêta, présenter les deux procédés de mise en forme de ces matériaux (poudre frittée pour un capteur de laboratoire et dépôt de couche épaisse pour un prototype). Puis nous étudierons leurs caractéristiques d'un point de vue de la stabilité chimique et de la stabilité mécanique en mettant l'accent sur le rôle du traitement au  $\text{SO}_2$  vis-à-vis de ces propriétés.*

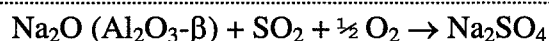




## II.1 Présentation du capteur Alumine bêta

---

Dans sa conception, la structure de ce capteur est très proche de celle présentée par Williams dès 1982. On retrouve le principe du capteur potentiométrique en contact avec une seule atmosphère de mesure et constitué d'un électrolyte solide sur lequel sont déposées deux électrodes métalliques de natures différentes. De la même façon les métaux d'électrodes utilisées sont de l'or et du platine mais, en revanche, l'électrolyte n'est plus seulement de l'alumine bêta « pure ». En effet, le dispositif développé et étudié par E. Fascetta dans le cadre d'une thèse de doctorat avait pour objectif de proposer un capteur de gaz sensible au SO<sub>2</sub> et CO élaboré à partir de sulfate de sodium [32]. Mais le polymorphisme de ce matériau le rend inapte à ce type d'application. Il est donc apparu intéressant de générer le sulfate de sodium à partir d'alumine bêta soumis à un traitement sous SO<sub>2</sub>. Les observations en thermogravimétrie effectuées par E. Fascetta ont montré que ce traitement entraînait une transformation irréversible attribuée à la création d'un sulfate de sodium selon la réaction suivante :

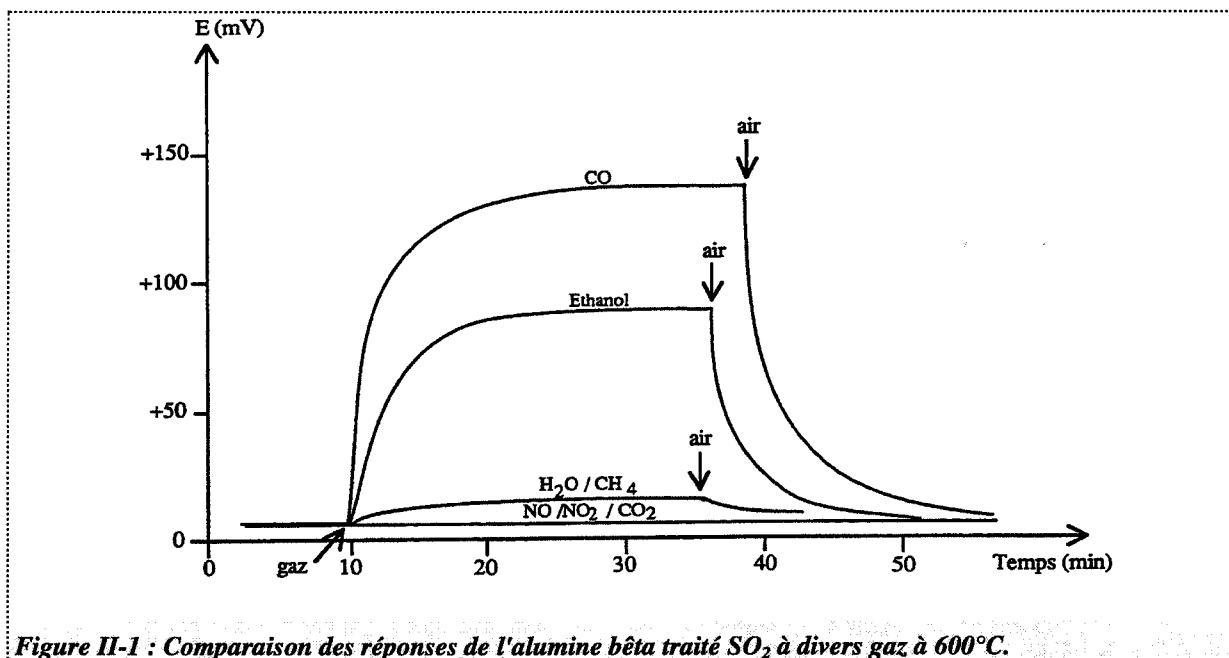


L'alumine bêta n'apparaît ainsi que comme le support d'une couche de sulfate de sodium qui permettrait de s'affranchir de la faible tenue mécanique de ce dernier. Nous verrons plus loin un certain nombre de caractérisations mettant en évidence ce comportement.

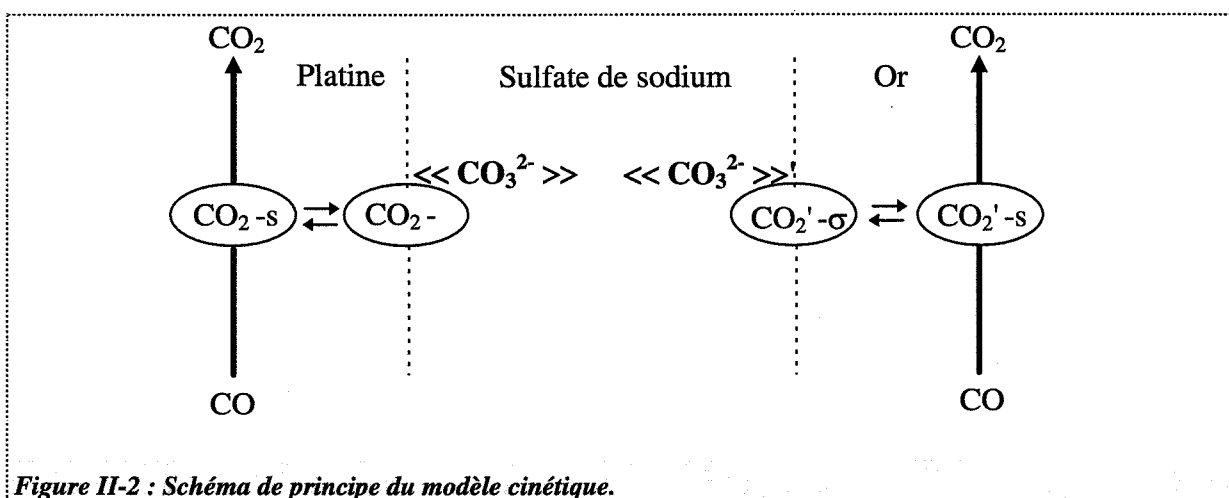
Un second avantage que procure ce traitement concerne aussi la stabilisation de l'électrolyte d'un point de vue chimique vis à vis de l'atmosphère environnante. En effet, si l'alumine bêta est très réactif avec le CO<sub>2</sub> et la vapeur d'eau à température ambiante, le sulfate de sodium est, à l'opposé, très stable.

Cette structure présente une bonne sensibilité au SO<sub>2</sub> et au CO (figure II-1). Elle est de plus peu sensible au NO, au CH<sub>4</sub>, au CO<sub>2</sub> et à la vapeur d'eau à des températures supérieures à 600°C. Cette propriété l'a rendu apte à être utilisé pour des applications automobiles concernant la détection du CO en particulier. D'autres travaux ont par ailleurs confirmé la faisabilité d'obtenir un dispositif de conception simple, capable de donner une réponse au CO à haute température et une réponse au NO<sub>2</sub> à basse température. Ces résultats sont à l'origine

d'un partenariat de recherche qui s'inscrit dans le cadre d'un contrat européen BRITE-EURAM appelé « ECONOX » et dont l'application vise le contrôle des émissions automobiles à l'échappement et la qualité de l'air dans l'habitable (présentation en Annexe 1).



Du point de vue de la compréhension des phénomènes, le modèle proposé par E. Fascetta est basé sur les propriétés catalytiques des électrodes métalliques et, essentiellement, sur leur aptitude à générer une espèce intermédiaire (la forme oxydée de l'espèce à détecter :  $\text{CO}_2$  pour CO et  $\text{SO}_3$  pour  $\text{SO}_2$ ) avec des concentrations différentes sur l'or et le platine. Cette espèce étant à l'origine du potentiel à travers une réaction électrochimique impliquant les ions de l'électrolyte solide. Le schéma de principe est présenté sur la figure II-2.



Au cours de notre étude, nous verrons qu'un certain nombre de tests, réalisés uniquement sous différentes pressions partielles d'oxygène, nous conduiront à proposer un nouveau modèle où l'oxygène apparaît alors comme l'unique espèce à l'origine du signal. Cette approche nous permettra d'étendre le comportement électrique de notre structure à tous les gaz de type réducteur ou oxydant.

## II.2 Mise en forme du matériau sensible

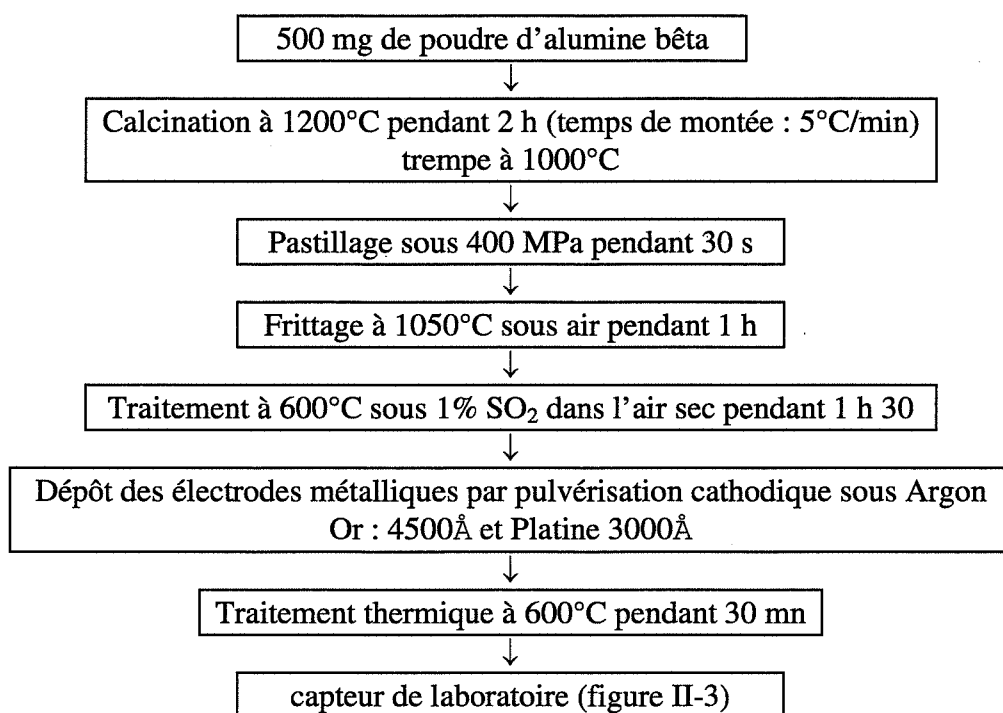
---

### II.2.1 Matériau sous forme de poudre frittée

---

La poudre d'alumine, synthétisée par voie sol-gel au laboratoire des professeurs A. Negro et L. Montanaro du Politecnico de Turin, est réceptionnée sous forme amorphe. La cristallisation de l'alumine- $\beta$ , les différents traitements thermiques, le pastillage et le dépôt des électrodes sont réalisés au laboratoire de l'Ecole des Mines.

Le processus d'élaboration du capteur sous forme de pastille frittée a été défini selon le protocole suivant [38] :



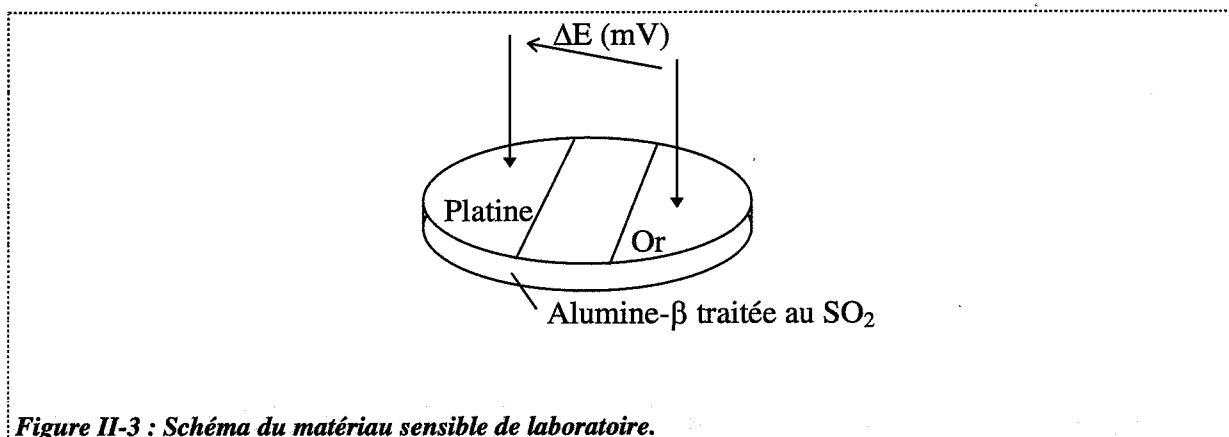


Figure II-3 : Schéma du matériau sensible de laboratoire.

## II.2.2 Matériau sous forme de couche épaisse

Dans le cadre du développement d'un prototype industriel, le dépôt de l'électrolyte sous forme de couche épaisse a été envisagé. Cette perspective rejoint les récents progrès réalisés dans le développement de nouveaux procédés d'élaboration et de mise en forme de matériaux. La technique utilisée est la sérigraphie, connue dans le domaine de l'imprimerie. Elle consiste à déposer une encre dite sérigraphique sur un support et de la faire accrocher au substrat à partir d'un traitement thermique approprié. En ce qui concerne notre problème spécifique à l'alumine- $\beta$ , cette technique a été mise au point et exploitée par le laboratoire des professeurs A. Negro et L. Montanaro de Turin qui ont assuré l'élaboration de l'encre et le développement de la technique. Ces derniers ont par ailleurs participé au transfert de cette technologie vers la société Microtel qui assure aujourd'hui la plus grande production des prototypes.

Les trois principales phases du procédé sont les suivantes :

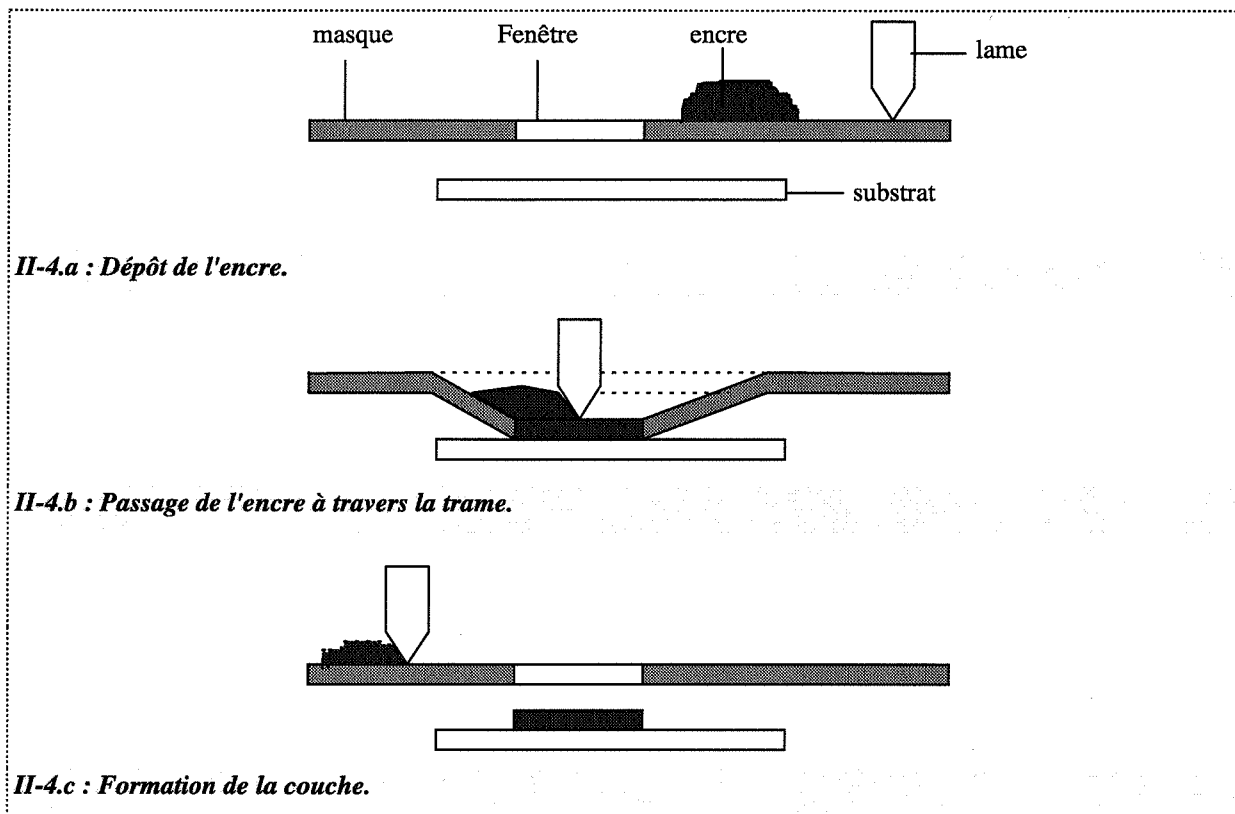
### ☛ Elaboration de l'encre :

Comme pour le matériau pulvérulent, l'encre sérigraphique a été mise en solution par les Professeurs Negro et Montanaro de Turin. L'agent d'accrochage utilisé pour lier le matériau au support est un verre à faible point de fusion (autour de  $800^{\circ}\text{C}$ ). Afin de ne pas trop augmenter la résistivité du dépôt, le choix s'est porté sur un verre sodique (répartition en poids : 26,1%  $\text{Na}_2\text{O}$  / 12,3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / 61,6%  $\text{SiO}_2$ ). Le verre et l'alumine- $\beta$  sont mélangés par broyage dans un broyeur planaire en milieu liquide, jusqu'à obtention d'une granulométrie inférieure à la dizaine de micromètres nécessaire pour le dépôt. La poudre est ensuite

mélangée pendant plusieurs heures à un liant organique (PVB) et un liquide de dispersion (composition : 10 g du mélange verre/alumine- $\beta$ , 0,5 g de PVB et 5 cc de dispersant) dans un broyeur à billes en Agathe.

#### ☛ Dépôt de la couche :

Le schéma suivant (Figures II-4) présente les principales étapes du dépôt des couches épaisses.

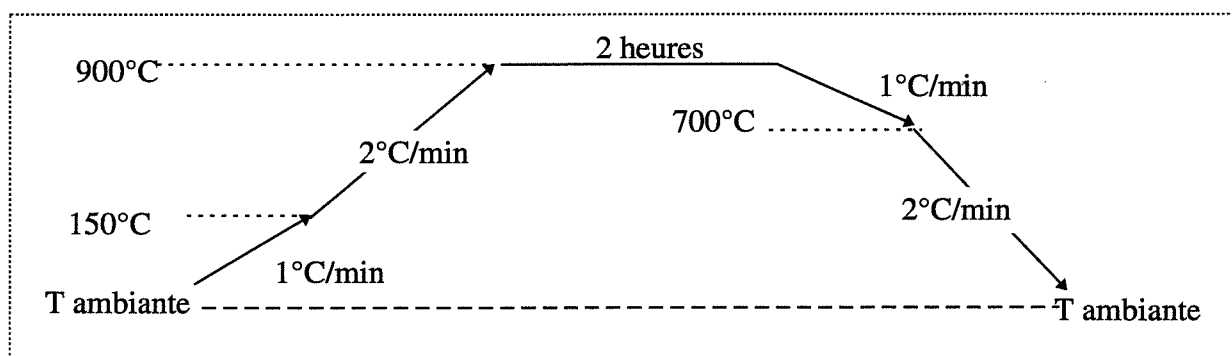


Dans un premier temps (Fig. II-4.a) on dépose de l'encre sur l'écran, le substrat étant placé sous la fenêtre. Au cours du dépôt (Fig. II-4.b) la lame abaisse l'écran au niveau du substrat et force l'encre à passer à travers la trame de la fenêtre. Enfin (Fig. II-4.c) l'écran se rétracte et laisse apparaître la forme désirée sur le substrat. L'épaisseur du dépôt est de l'ordre de plusieurs dizaines de micromètres.

#### ☛ Traitement thermique :

Après dépôt de la couche épaisse par sérigraphie, une première étape de séchage est réalisée à température proche de l'ambiante pendant 12 heures, dans le but d'éliminer par évaporation le

liquide de dispersion sans fissuration de la couche. Le dépôt subit ensuite une phase de cuisson permettant la décomposition thermique du liant organique puis la fusion du verre. En dépassant la température de transition vitreuse du verre, se dernier va lier la couche au substrat mais aussi lier les particules du matériau entre elles. Dans notre cas, le verre choisi est supposé conducteur ionique ce qui permet de maintenir les propriétés de conductivité nécessaires à un comportement d'électrolyte solide. Le profil en température est le suivant :



L'étape de refroidissement est aussi très importante si on ne veut pas dégrader la couche car la solidification du verre se déroule entre 900 et 700°C. Enfin il est important de noter que la température du palier va être adaptée au rapport de composition alumine- $\beta$ /verre.

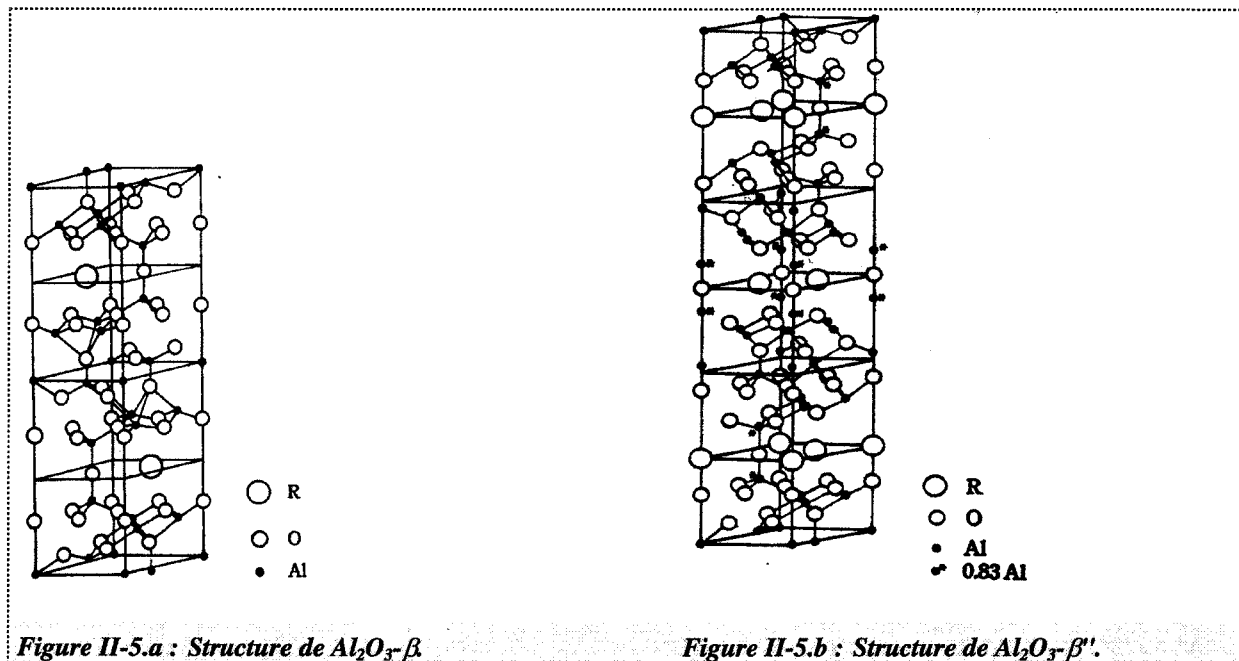
## II.3 Caractérisation du matériau fritté

Au delà de ses propriétés électriques, l'électrolyte solide doit répondre à un certain nombre de critères liés au domaine d'application concerné. On va en particulier s'intéresser à la stabilité mécanique et à la stabilité chimique de ce matériau. Dans un premier temps on étudiera plus spécialement à la réactivité de l'alumine- $\beta$  vis à vis des effluents gazeux. Ceci nous permettra d'aborder l'étude de l'influence et du rôle du traitement de l'alumine- $\beta$  par du  $\text{SO}_2$  gazeux. Puis, nous caractériserons le sulfate de sodium ainsi formé.

### II.3.1 Rappel sur les propriétés de l'alumine- $\beta$

Le nom alumine- $\beta$  désigne l'ensemble des polyaluminates de formule  $n\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}m\text{R}_2\text{O}$  (avec  $\text{R} = \text{Na}, \text{K}, \text{Li}$  ou  $\text{Ag}$ ). A haute température ( $> 1000^\circ\text{C}$ ), ces composés cristallisent

principalement sous deux formes : l'alumine- $\beta$  et l'alumine- $\beta''$  de formules empiriques respectives  $11\text{Al}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$  et  $5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$ , les deux phases coexistant dans le domaine  $9\text{Al}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$  et  $7\text{Al}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$ . Leur structure cristalline est constituée de blocs spinelle composés d'ions aluminium et d'ions oxydes séparés par des plans miroirs composés d'ions oxydes et d'ions  $\text{R}^+$ . L'alumine- $\beta$  contient deux blocs spinelle et un plan miroir et l'alumine- $\beta''$  trois blocs spinelle et deux plans miroirs [39]. Les Figures II-5.a et II-5.b montrent les structures d'une maille d'alumine- $\beta$  et d'alumine- $\beta''$ .



L'alumine- $\beta$  appartient à la famille des superconducteurs ioniques, c'est-à-dire que ce matériau présente une structure favorable à la conduction dans un certain domaine de température. En fait, dans le cas précis de l'alumine- $\beta$ , on cristallise à haute température un composé stable qui présente un sous-réseau cationique favorable à la conduction. Cette propriété, due à la faible occupation des sites cationiques dans les plans miroir dits aussi plans de conduction, permet une grande mobilité des ions  $\text{R}^+$  dans ces plans et favorise ainsi la migration des ions  $\text{R}^+$ , rendant ce matériau très conducteur dans une direction privilégiée perpendiculaire à l'axe c. On mesure (Figure II-6) une valeur de conductivité de l'ordre de  $10^{-1} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $300^\circ\text{C}$  pour un échantillon polycristallin d'alumine- $\beta$  alors que l'alumine- $\beta''$  est légèrement plus conductrice [40].



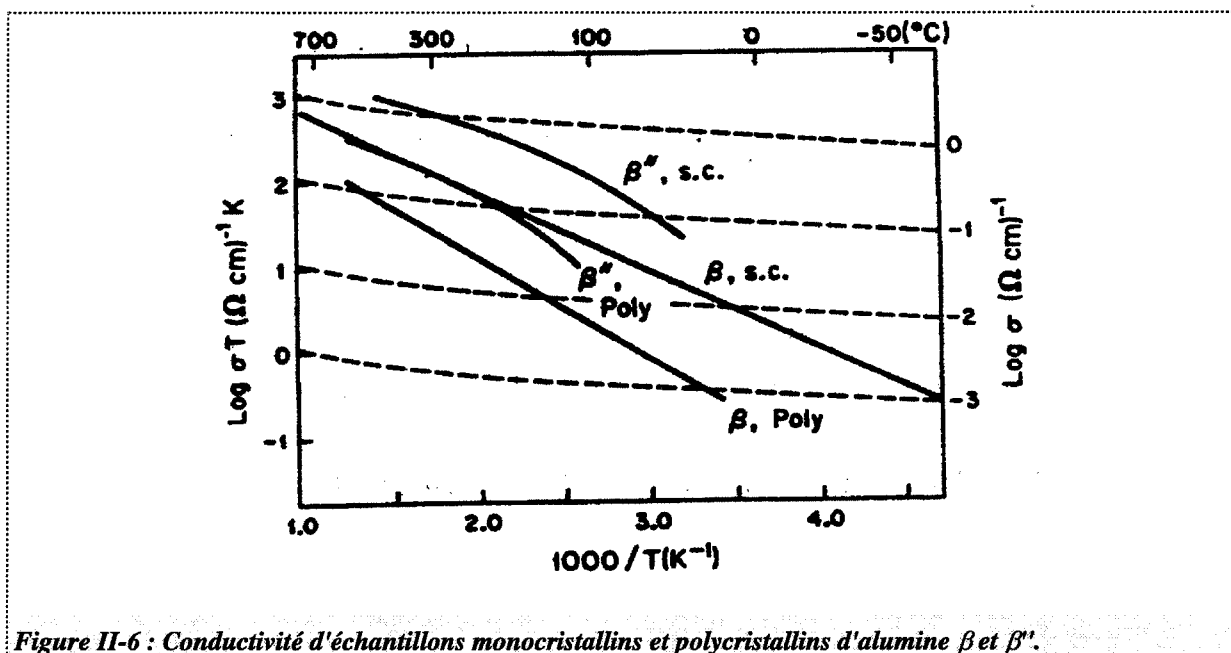


Figure II-6 : Conductivité d'échantillons monocristallins et polycristallins d'alumine  $\beta$  et  $\beta'$ .

### II.3.2 Réactivité de l'alumine- $\beta$ avec les gaz

L'alumine- $\beta$  est un matériau très réactif vis à vis de nombreux composés présents en phase gazeuse. On l'utilise beaucoup en tant qu'électrolyte pour la mesure soit de vapeurs de sodium, soit de pressions partielles de  $\text{SO}_2$  ou  $\text{SO}_3$  dans l'air. Il est de plus reconnu que sous certaines conditions de pression de vapeur d'eau et de  $\text{CO}_2$ , on peut aussi favoriser la formation de carbonates de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{NaHCO}_3$ ), ce qui provoque la dégradation de ce composé [41, 42].

Les principales réactions évoquées s'écrivent :

- (1)  $\text{Na}_2\text{O (alumine-}\beta) + \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{Na}_2\text{O (alumine-}\beta) + \text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$
- (2)  $\text{Na}_2\text{O (alumine-}\beta) + \text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3$  ou  $\text{Na}_2\text{O (alumine-}\beta) + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3$
- (3)  $\text{Na}^+ (\text{alumine-}\beta'') + \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{alumine-}\beta'')$
- (4)  $\text{Na}^+ (\text{alumine-}\beta'') + \text{CO}_2 + 13 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}_3\text{O}^+ (\text{alumine-}\beta'')$

Dans le cas des réactions (3) et (4), la formation du carbonate entraîne la substitution des ions  $\text{Na}^+$  par les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans le réseau de l'alumine- $\beta$ . Dans le cas des réactions (1) et (2), la formation du sulfate de sodium est conditionnée par l'activité de  $\text{Na}_2\text{O}$  dans l'alumine- $\beta$ . Cette valeur, calculée dans le cadre de l'étude de DEA, est bien inférieure à celle que l'on

trouve dans nos échantillons et confirme ainsi la possibilité de précipiter le sulfate de sodium dans tout un grand domaine de température [43, 44, 45]. En revanche, il paraît plus difficile de former du carbonate de sodium sauf sous très forte pression partielle de  $\text{CO}_2$ .

### II.3.3 traitement au $\text{SO}_2$

---

Les figures II-7.a et II-7.b permettent de comparer les analyses par diffraction des rayons-X d'un échantillon d'alumine- $\beta$  cristallisé à haute température, pastillé et fritté selon le procédé décrit au début de ce chapitre, avant et après le traitement sous  $\text{SO}_2$  (1% dilué dans de l'air sec) pendant 1.5 heure à  $600^\circ\text{C}$ .

Le premier diffractogramme correspond à l'échantillon d'alumine- $\beta$  non traité au  $\text{SO}_2$  sur lequel on a reporté les pics caractéristiques de la fiche JCPDS-ICDD n°21-1096 attribuée à l'alumine- $\beta$ . On voit que pratiquement l'ensemble des raies de diffraction sont identifiées. Seuls les pics d'intensité à  $34^\circ$  et  $46^\circ$  permettent de distinguer respectivement l'alumine- $\beta$  de l'alumine- $\beta''$  (non reportée), il est donc très probable que nous soyons en présence des deux phases. Si on compare avec le diffractogramme de l'échantillon traité au  $\text{SO}_2$ , on distingue très nettement la présence de trois pics, localisés à  $22,6^\circ$ ,  $23,6^\circ$  et  $25,5^\circ$  et caractéristiques de la fiche JCPDS-ICDD n°24-1132 attribuée au sulfate de sodium de formule  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Nous avons ensuite tenté d'observer au Microscope Electronique à Balayage le nouvel état de surface de l'alumine- $\beta$  après sulfatation. La photographie II-8.a montre à fort grossissement ( $\times 3500$ ) la surface d'un échantillon avant le traitement au  $\text{SO}_2$ . On remarque, comme l'avait évoquée E. Fascetta, la présence d'aiguilles ou d'inflorescences dont la structure s'apparente à un carbonate de sodium hydraté. Ce composé confirme la réactivité de l'alumine- $\beta$  dès la température ambiante. Pour éviter la présence d'une telle phase sur nos échantillons, il est donc apparu important de procéder au traitement  $\text{SO}_2$  juste après l'étape de frittage afin d'éviter au maximum une mauvaise homogénéité de formation du sulfate de sodium sur l'alumine- $\beta$ .

Si on observe un échantillon après traitement au  $\text{SO}_2$  (photographie II-8.b), on peut constater l'influence du traitement sur l'état de surface de l'alumine- $\beta$ . La surface présente, en effet, une

multitude de cristaux en relief ancrés dans ce qui peut être assimilé à la formation d'une couche compacte et homogène d'un composé difficilement identifiable par une simple photographie. Cette évolution de la morphologie de la texture de la surface a cependant été systématiquement observée sur les échantillons traité au  $\text{SO}_2$ . Nous l'avons donc attribué au sulfate de sodium.

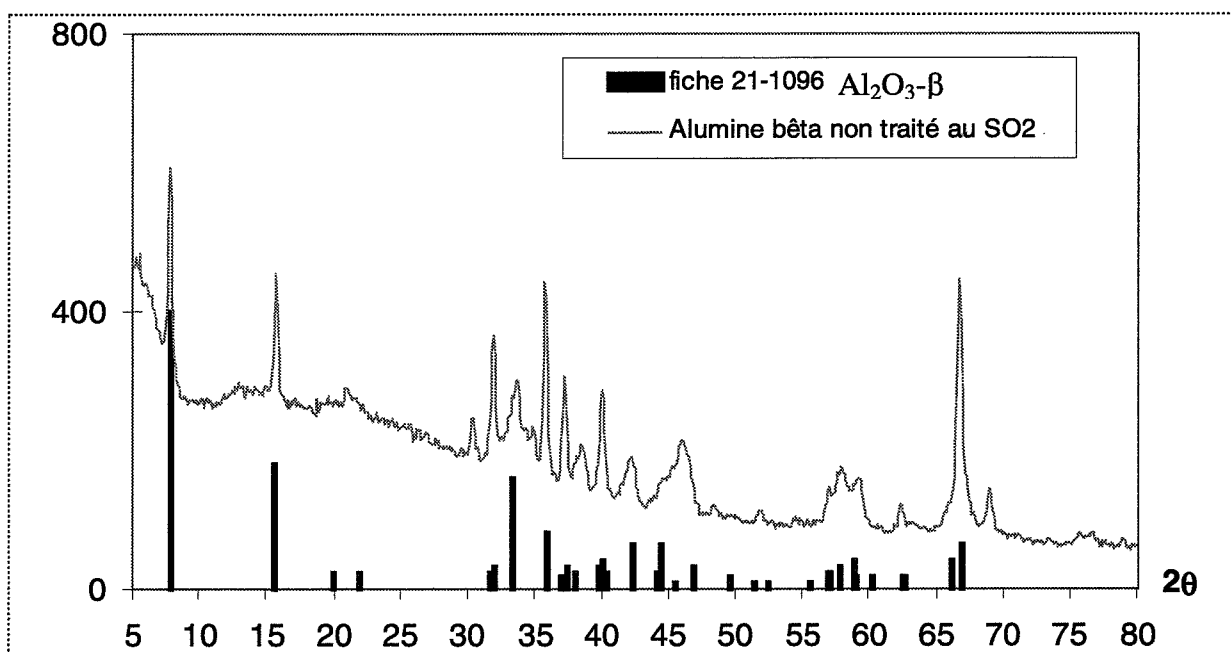


Figure II-7.a : Diffractogramme d'une pastille d'alumine- $\beta$  non traitée au  $\text{SO}_2$ .

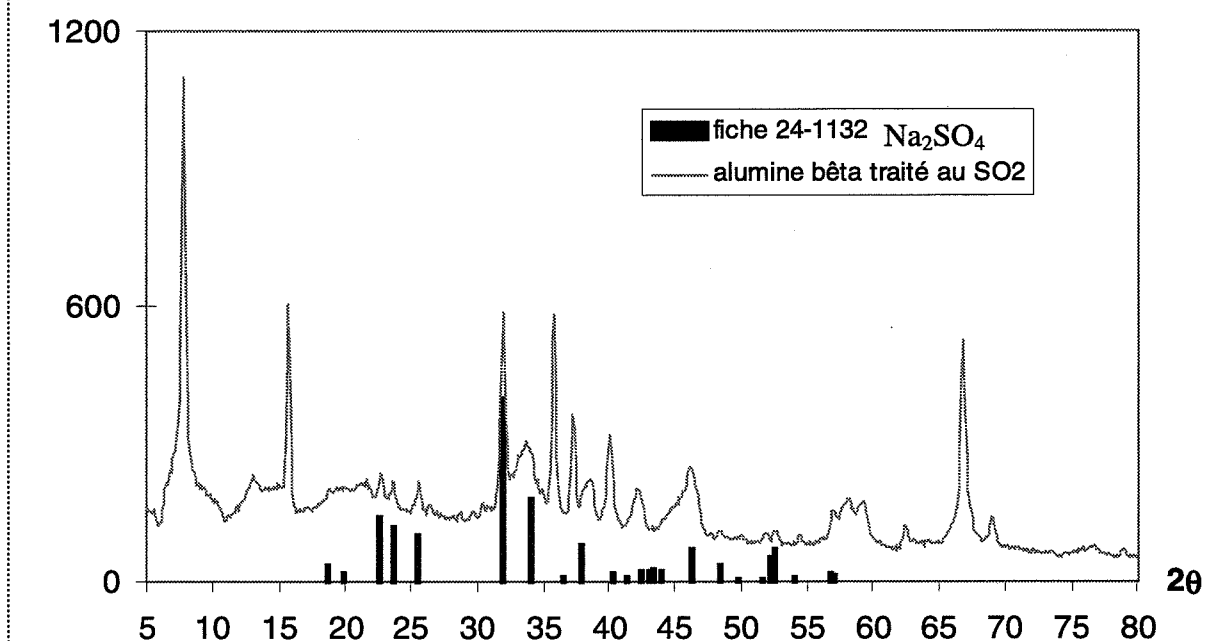
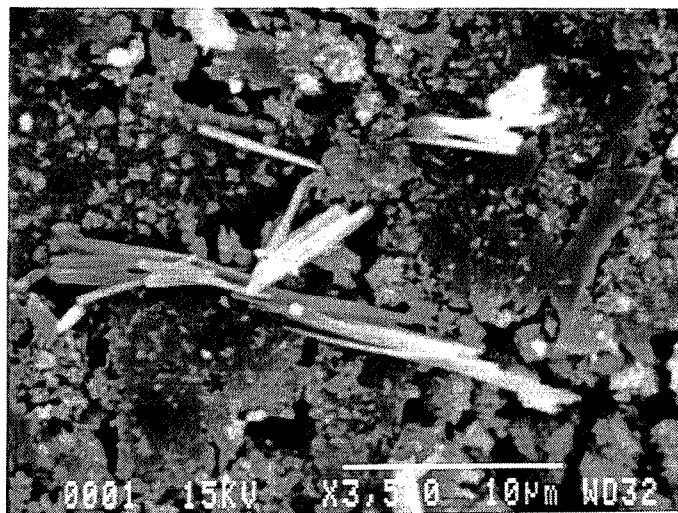
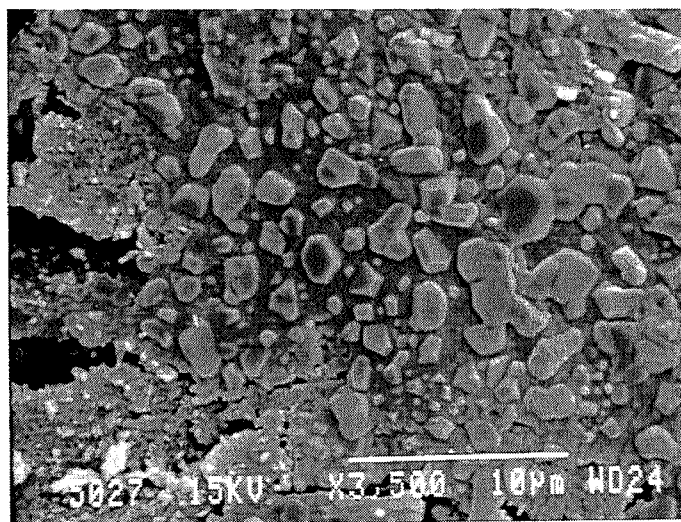


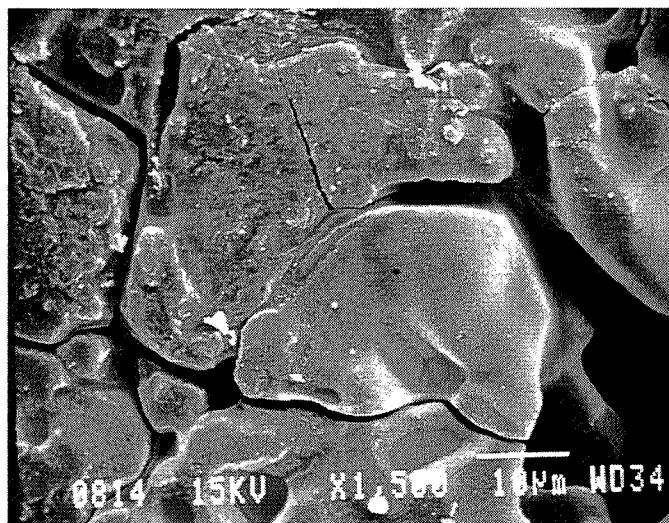
Figure II-7.b : Diffractogramme d'une pastille d'alumine- $\beta$  traitée au  $\text{SO}_2$ .



**Figure II-8.a :** Photographie de la surface d'une pastille d'alumine- $\beta$  non traitée au  $\text{SO}_2$ .



**Figure II-8.b :** Photographie de la surface d'une pastille d'alumine- $\beta$  traitée au  $\text{SO}_2$ .



**Figure II-8.c :** Photographie de la surface d'une pastille de sulfate de sodium après plusieurs cycles en température.

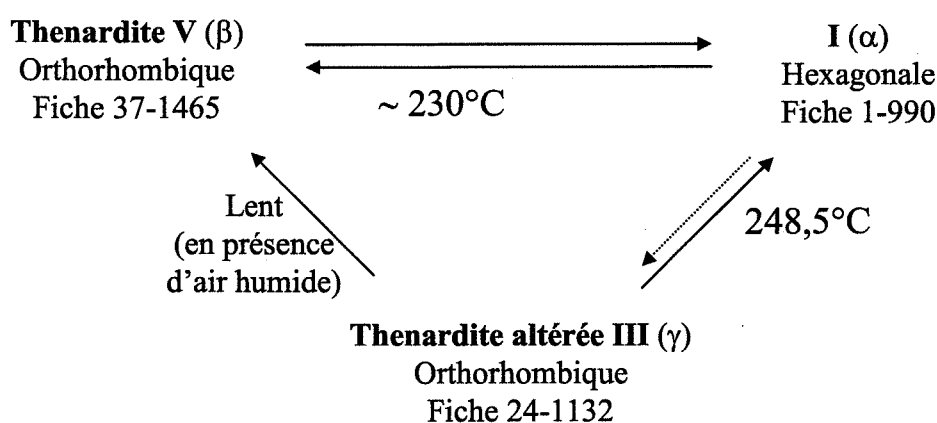
### II.3.4 Propriétés et réactivité du sulfate de sodium

Du point de vue thermodynamique, nous avons évalué la stabilité du sulfate de sodium en présence de CO, CO<sub>2</sub>, NO et NO<sub>2</sub> en phase gazeuse. Les calculs des enthalpies libres standards des réactions envisagées donnent :

- |  |  |
|--|--|
| (1) $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SO}_2$   | $\Delta G^\circ \text{ (J/mol)} = 64100 - 22.9 T \text{ (K)}$  |
| (2) $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SO}_3$ | $\Delta G^\circ \text{ (J/mol)} = 248600 - 16.9 T \text{ (K)}$ |
| (3) $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{NO} \rightleftharpoons 2 \text{NaNO}_2 + \text{SO}_2$        | $\Delta G^\circ \text{ (J/mol)} = 199700 + 98.0 T \text{ (K)}$ |
| (4) $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NaNO}_3 + \text{SO}_2$      | $\Delta G^\circ \text{ (J/mol)} = 99800 + 118.8 T \text{ (K)}$ |

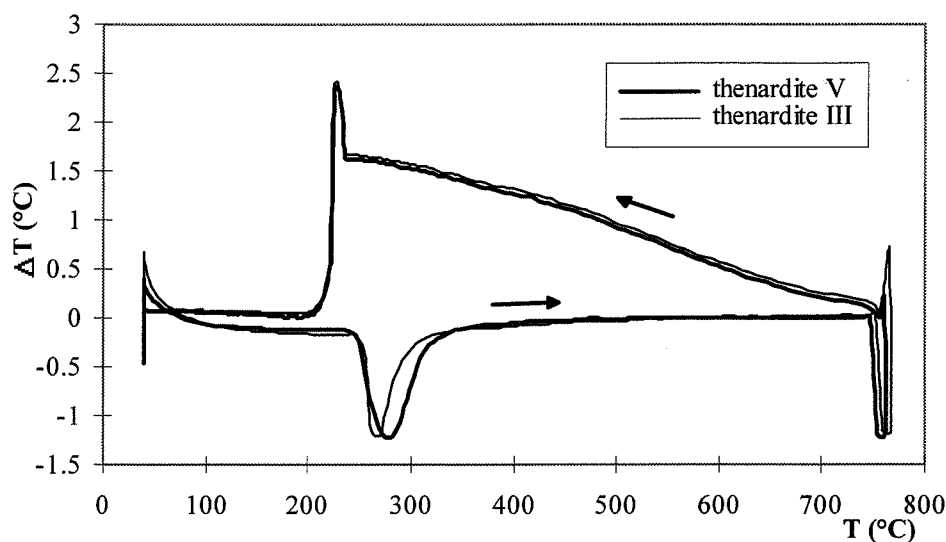
Toutes ces réactions présentent une valeur de  $\Delta G^\circ$  positive dans le domaine de température exploité, ce qui confirme la très bonne stabilité du sulfate de sodium.

Toutefois, un des problèmes majeurs du sulfate de sodium est sa faible tenue mécanique lorsqu'on le cycle en température. Cela est dû à l'existence de plusieurs variétés cristallines à basse et haute température. Le schéma suivant reporte quelques unes des principales variétés recensées [48].



Le sulfate de sodium possède en fait deux variétés orthorhombiques à basse température, la Thenardite (classée V) qui est stable et représentative du composé à l'état naturel, et la Thenardite altérée (classée III) qui est métastable. Nous avons effectué plusieurs cycles en Analyse Thermique Différentiel sur de la poudre de sulfate de sodium de type Thenardite (classée V). Les résultats présentés sur la figure II-9 résument ce polymorphisme. Comme on

peut le voir, la phase V se transforme en phase I (hexagonale) pour des températures supérieures à 250°C puis, au cours du refroidissement, revient dans une structure orthorhombique qui n'est plus caractéristique de la phase V mais de la phase III. La phase V n'est donc pas renversible en température alors que la phase III l'est. Pour notre application, il faut donc retenir que le sulfate de sodium présente une transformation renversible orthorhombique  $\Leftrightarrow$  hexagonal aux environs des 240°C.

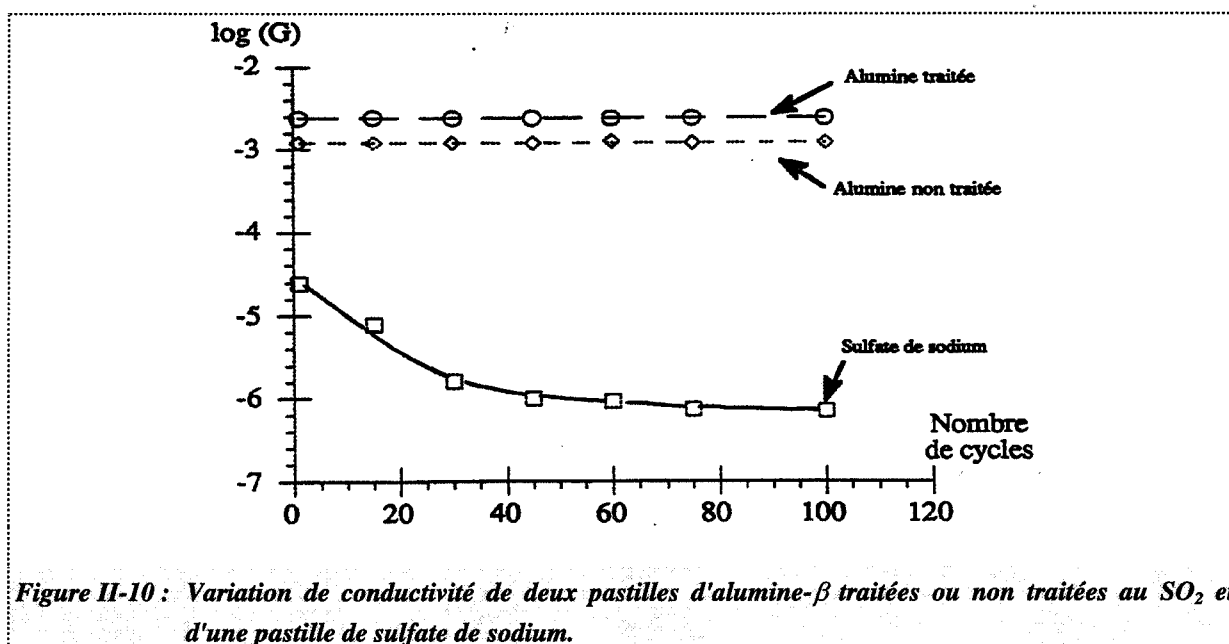


**Figure II-9 : Cycles d'ATD sur une poudre de Thenardite V et une poudre de Thernardite III.**

Si on observe au Microscope Electronique à Balayage (photographie II-8.c) la surface d'une pastille de sulfate de sodium pur (comprimé et fritté) après 3 cycles en température, on remarque de nombreuses fissures entre les grains qui confirment cette mauvaise tenue mécanique. On rejoint les conclusions émises par E. Fascetta qui avait observé une destruction de la pastille après de nombreux cycles.

La présence de sulfate de sodium, qui est un matériau conducteur utilisé dans de nombreuses applications en tant qu'électrolyte solide, ne modifie pas les propriétés de conduction de l'alumine- $\beta$  après traitement au  $\text{SO}_2$ . On le confirme sur la figure II-10 et on l'observera plus en détail au cours de l'étude sur les propriétés électriques de nos différents matériaux.

Le traitement au  $\text{SO}_2$  tel qu'il a été optimisé va donc produire un film de sulfate de sodium à la surface de l'alumine- $\beta$  permettant de combiner la stabilité chimique du sulfate de sodium, la stabilité mécanique de l'alumine- $\beta$  et les propriétés de conduction des deux matériaux.



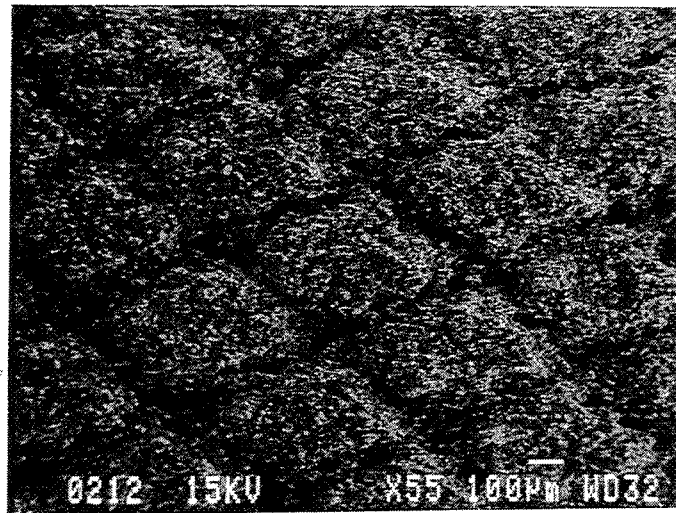
## II.4 Caractéristiques des couches épaisses

De la même façon que pour le matériau fritté, nous avons effectué un certain nombre de caractérisations par diffraction des rayons-X et au Microscope Electronique à Balayage sur des couches épaisses. Dans une première phase du développement, les dépôts ont été réalisés par le laboratoire des professeurs A. Negro et L. Montanaro de Turin. Plusieurs séries ont ensuite été réalisés par la société Microtel.

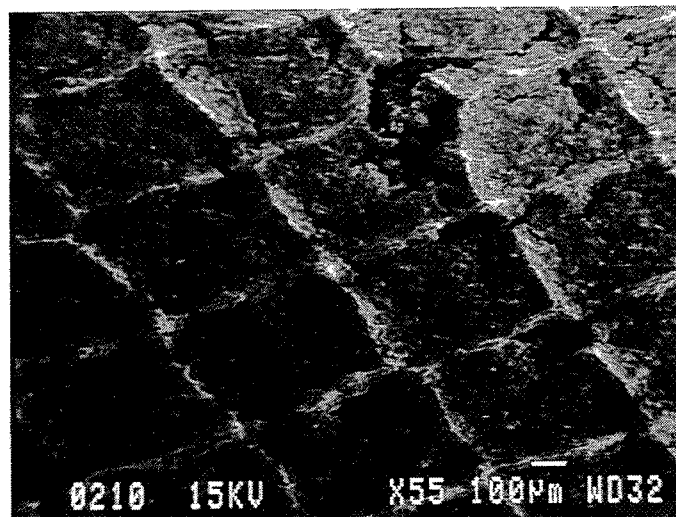
Le contenu de cette étude concerne la caractérisation de six couches épaisses différentes. Ces couches se distinguent par la composition de leur encre utilisée et leur température de frittage. Nous les avons comparées avec une couche composée à 50% de verre et 50% d'alumine- $\beta$  issue des premiers dépôts. Nous avons donc étudié :

- ☛ trois couches composées à 60% de verre et 40% d'alumine- $\beta$ ,
- ☛ trois couches composées à 40% de verre et 60% d'alumine- $\beta$ .

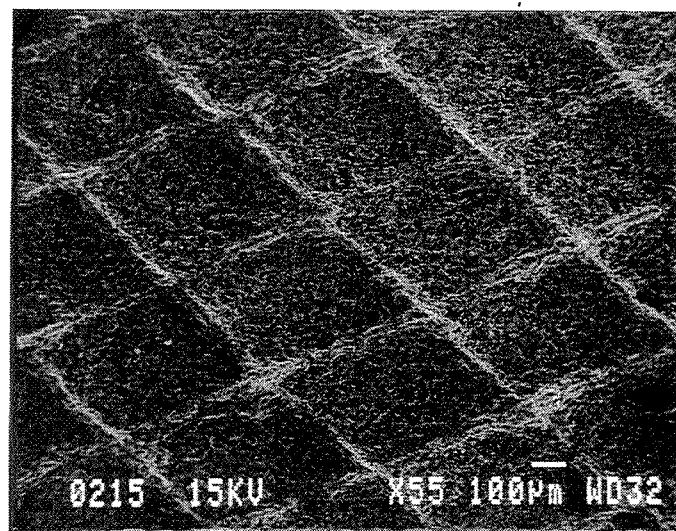
Pour chaque composition, des frittages d'une durée de deux heures à des températures de 900°C, 1000°C et 1100°C ont été effectués.



**Figure II-11.a :** Photographie de la surface d'une couche épaisse à 40% en alumine- $\beta$

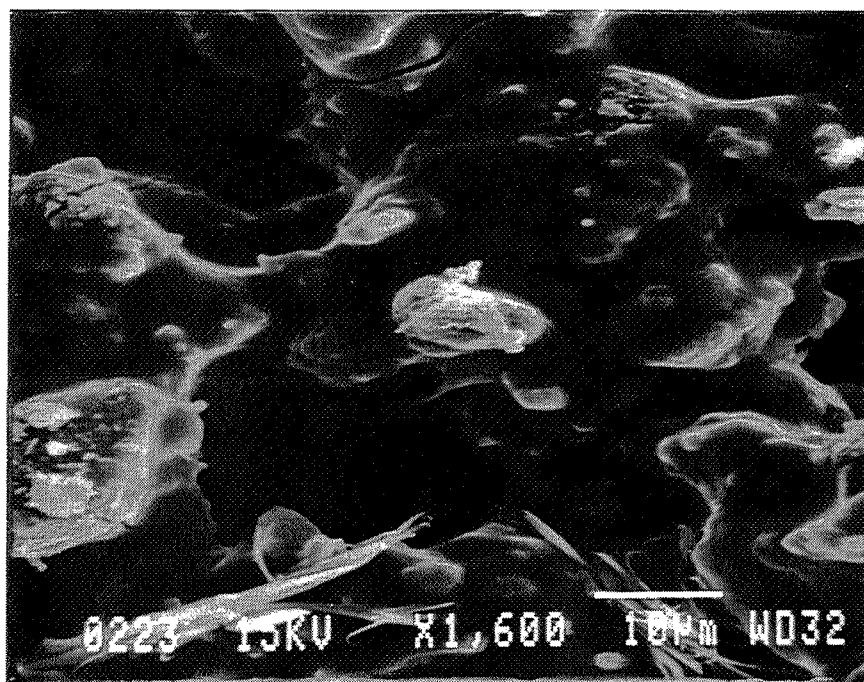


**Figure II-11.b :** Photographie de la surface d'une couche épaisse à 50% en alumine- $\beta$

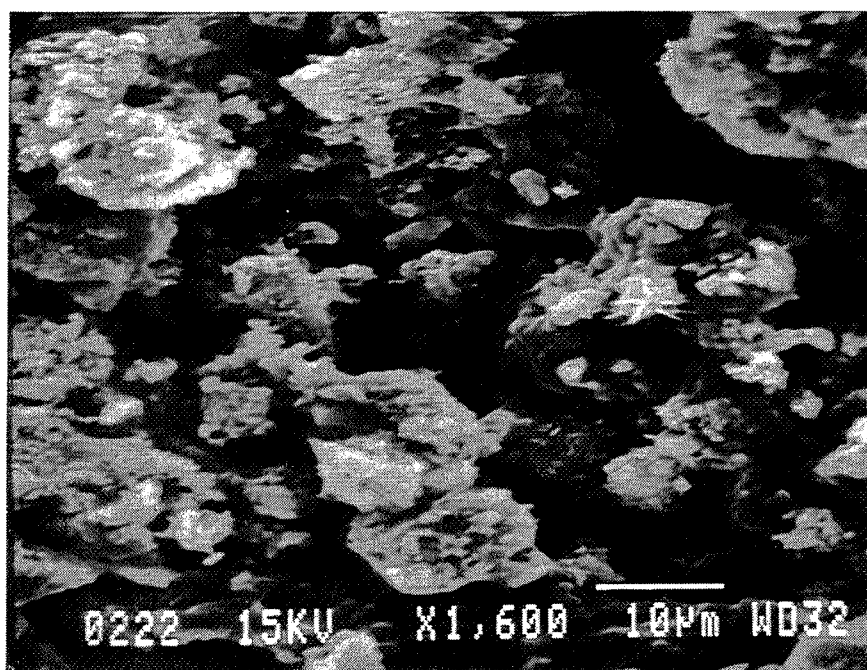


**Figure II-11.c :** Photographie de la surface d'une couche épaisse à 60% en alumine- $\beta$

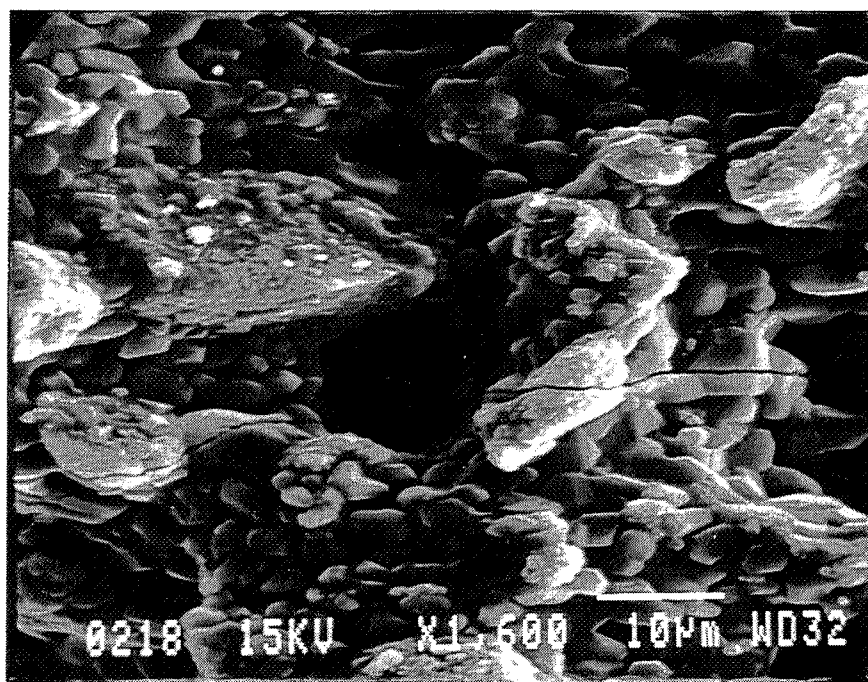




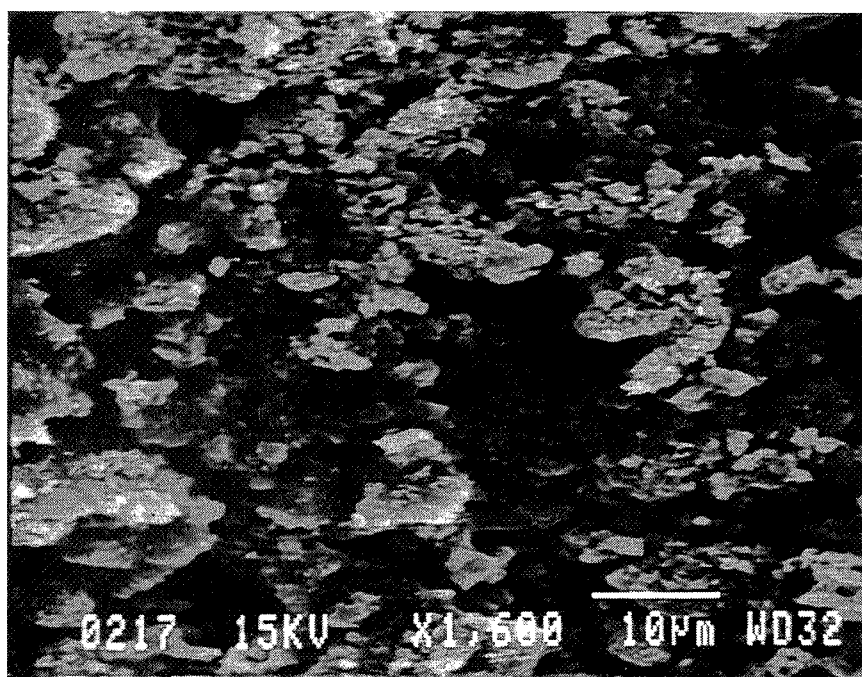
**Figure II-12.a :** Photographie à fort grossissement d'une couche épaisse à 40% en alumine- $\beta$  (1000°C - 2 h) non traitée au  $\text{SO}_2$ .



**Figure II-12.b :** Photographie à fort grossissement d'une couche épaisse à 60% en alumine- $\beta$  (1000°C - 2 h) non traitée au  $\text{SO}_2$ .



*Figure II-13.a : Photographie à fort grossissement d'une couche épaisse à 40% en alumine- $\beta$  (1000°C - 2 h) traitée au SO<sub>2</sub>.*



*Figure II-13.b : Photographie à fort grossissement d'une couche épaisse à 60% en alumine- $\beta$  (1000°C - 2 h) traitée au SO<sub>2</sub>.*

### **II.4.1 Influence de la composition de la couche**

---

Les photographies II-11.a, II-11.b et II-11.c réalisées sous faible grossissement (x55) montrent l'influence de la composition sur la morphologie des couches traitées à 900°C. Le rapport 50/50 donne le plus mauvais résultat au niveau de l'accrochage et cela peut s'interpréter par le fait que les deux matériaux (verre et alumine- $\beta$ ) ont des coefficients thermiques très différents. On observe sur ces photographies la trace laissée par la trame de l'écran de sérigraphie, et qui peut être attribuée à des phénomènes de viscosité qui diffèrent selon la composition.

Les deux photographies II-12.a et II-12.b obtenues à plus fort grossissement (x1600) réalisées dans la zone centrale de la couche épaisse, montrent une différence entre des dépôt à 40% et 60% d'alumine- $\beta$ . Nous sommes dans le cas de couches traitées à 1000°C mais la comparaison reste valable quelle que soit la température de cuisson. On retrouve, sur la couche à 40% d'alumine- $\beta$ , les propriétés de mouillabilité du verre à l'origine d'une matrice amorphe dans laquelle sont prises les particules d'alumine- $\beta$ . La structure présentant toutefois des fissures et des cavités. En revanche, dans la couche à 60% d'alumine- $\beta$  on a l'apparition d'une structure en joints de grains pour laquelle les particules d'alumine- $\beta$  ne sont pas forcément enrobées dans le verre. Comme dans le cas des matériaux frittés, ces couches sont réactives à l'action de  $\text{CO}_2$  et de la vapeur d'eau. Ceci se traduit par l'apparition d'inflorescences, laissant supposer la formation de carbonates de sodium.

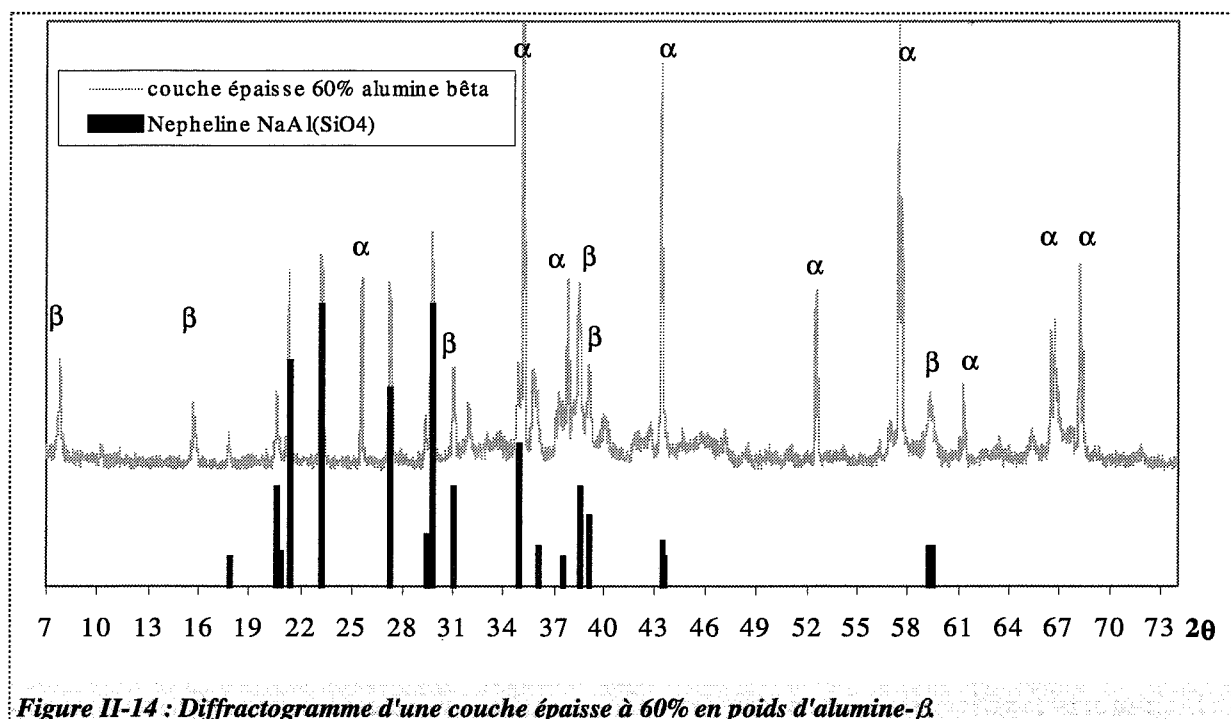
Enfin, nous n'avons pas observé un changement fondamental dans la structure lorsqu'on modifie la température d'accrochage du verre.

### **II.4.2 Influence du traitement thermique de la couche**

---

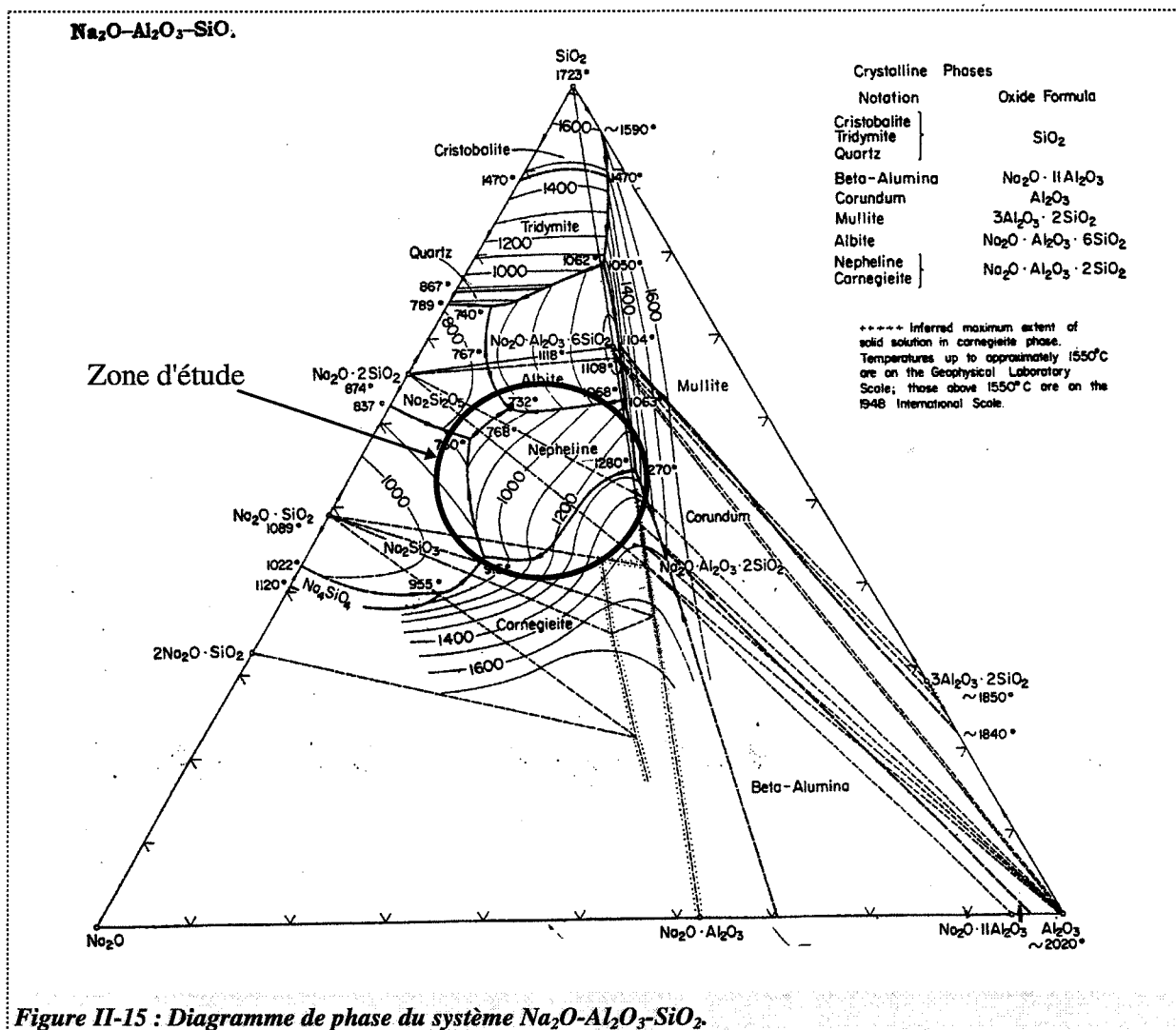
Une série d'analyses réalisées sur les premières couches avait montré la présence d'une nouvelle phase. Cette nouvelle phase, qui a été identifiée comme étant la Nepheline, de formule  $\text{NaAl}(\text{SiO}_4)$ , semble se former au cours de la cuisson de la couche.

Le diffractogramme de la figure II-14 présente les raies de diffraction d'une couche épaisse à 60% alumine- $\beta$ , traitée à 900°C.  $\alpha$  et  $\beta$  caractérisent respectivement les raies de l'alumine- $\beta$  (fiche JCPDS-ICDD n°21-1096) et celles de l'alumine- $\alpha$  (fiche n°43-1484) utilisé comme substrat dans notre application. Nous avons porté sur cette figure les pics de la fiche n°35-424 correspondant à la Nepheline. On voit que cette dernière est très nettement identifiable. Elle présente cinq raies caractéristiques entre 20 et 30°. L'intensité de ses raies semble indiquer que l'on est en présence d'une quantité assez conséquente de cette phase.



**Figure II-14 : Diffractogramme d'une couche épaisse à 60% en poids d'alumine- $\beta$ .**

Nous avons donc réalisé une étude prospective à propos de la Nepheline  $\text{NaAl}(\text{SiO}_4)$ . En fait, ce composé est connu dans le milieu de la géologie puisqu'il existe à l'état naturel dans certaines roches volcaniques. La Nepheline cristallise dans un système hexagonal. L'observation du diagramme de phase du système  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  (Figure II-15) est très intéressant car on peut situer grossièrement la zone dans laquelle se trouve notre mélange alumine- $\beta$ /verre [49]. Si on se reporte aux compositions en poids définies pour le verre et l'alumine- $\beta$ , on se situe alors dans la zone d'existence de la Nepheline pour laquelle les conditions de synthèse d'un point de vue thermodynamique sont proches de celles utilisées dans notre procédé. En effet la température minimale de traitement de notre couche, fixée par la température de transition du verre, se situe autour de 800°C.



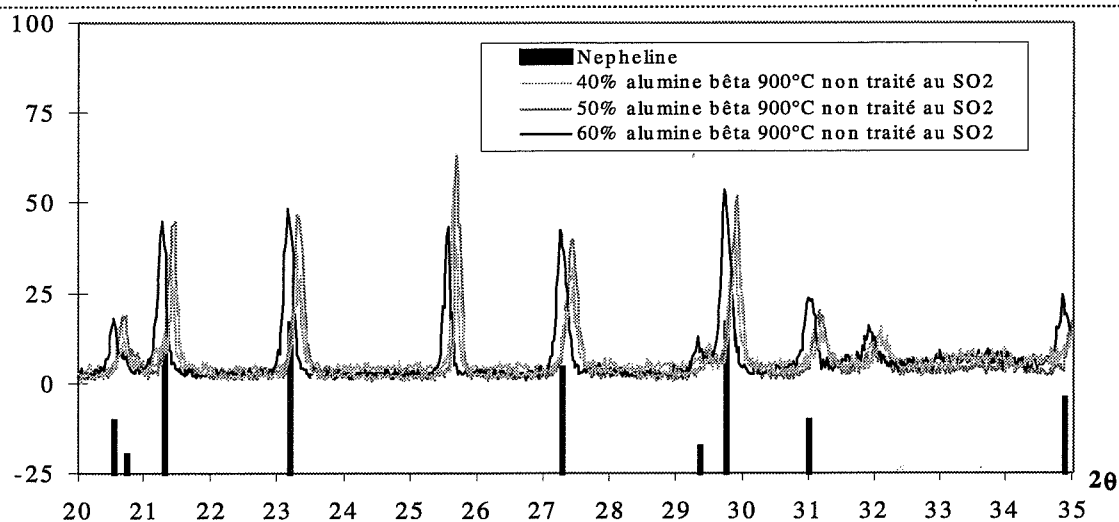
On constate à partir de ce diagramme qu'une augmentation du pourcentage d'alumine-β dans le mélange va augmenter la température nécessaire à la formation de la Nepheline mais jusqu'à une certaine limite car on forme ensuite de la Carnegieite pour des températures inférieures à 1000°C.

Nous avons analysé par diffraction des rayons-X les six couches épaisses observées au Microscope Electronique à Balayage. Les diffractogrammes des figures II-16.a II-16.b et II-16.c présentent, dans la même échelle d'intensité, les pics de diffraction caractéristiques de la Nepheline :

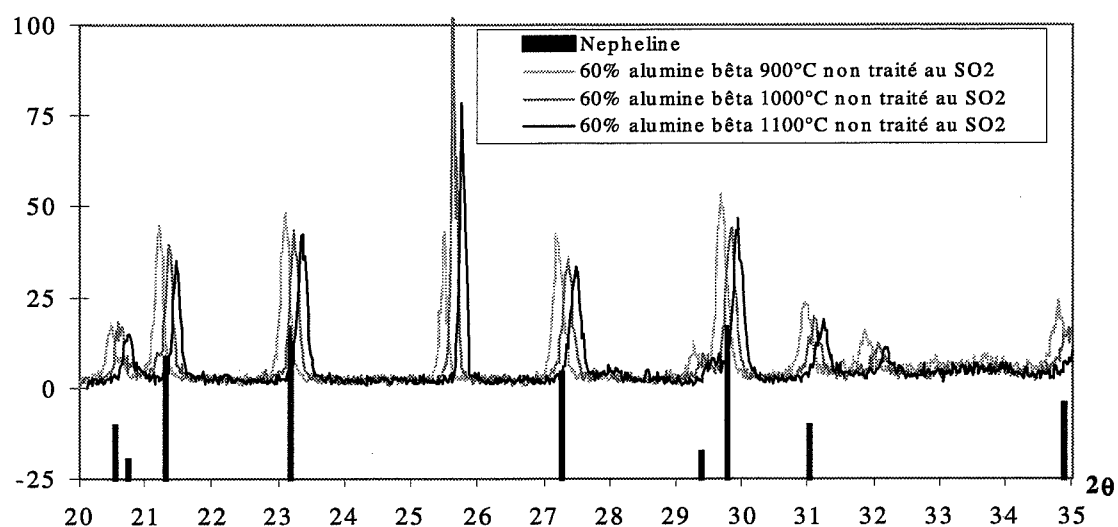
- La figure II-16.a ( $2\theta$  compris entre  $6$  et  $31^\circ$ ) propose une comparaison entre trois compositions différentes (40, 50 et 60%) pour la plus faible température de cuisson de la couche ( $900^\circ\text{C}$ ).
- Les figures II-16.b et II-16.c ( $2\theta$  compris entre  $20$  et  $35^\circ$ ) comparent pour une même composition (respectivement 40% et 60%) des couches ayant subies des températures de cuisson différentes.

Les diffractogrammes ont été volontairement décalés de quelques dixièmes ou centièmes de degré afin de pouvoir comparer les courbes entre elles dans un graphique en deux dimensions.

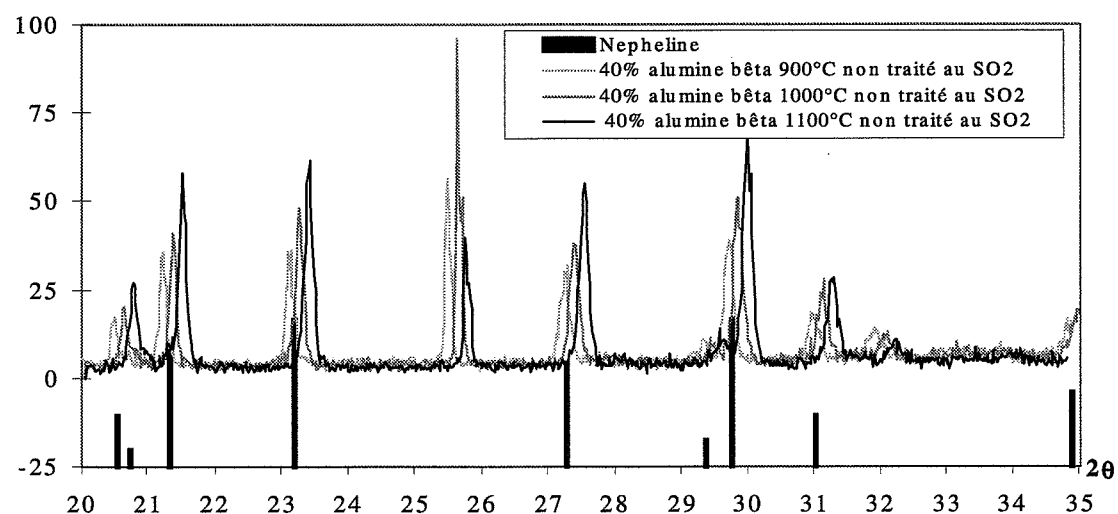
Les tendances à la formation de la Nepheline semblent plus nettes sur les deux dernières figures. Sur la première la proportion de Nepheline paraît plus importante pour une composition en alumine- $\beta$  supérieure au verre et dépasse dans tout les cas le maximum d'intensité de l'alumine- $\beta$ . Par contre on remarque sur les deux figures du bas que la Nepheline est favorisée par une élévation de la température de cuisson pour un pourcentage d'alumine- $\beta$  de 40% alors qu'elle en paraît peu dépendante pour 60%. On considérera toutefois ces tendances avec précaution et on reviendra sur ce point dans le cadre des mesures de résistance électriques.



**Figure II-16.a : Comparaison des diffractogrammes de trois couches de compositions différentes.**



**Figure II-16.b : Influence du traitement thermique sur une couche à 60% en poids d'alumine-β**



**Figure II-16.c : Influence du traitement thermique sur une couche à 40% en poids d'alumine-β**

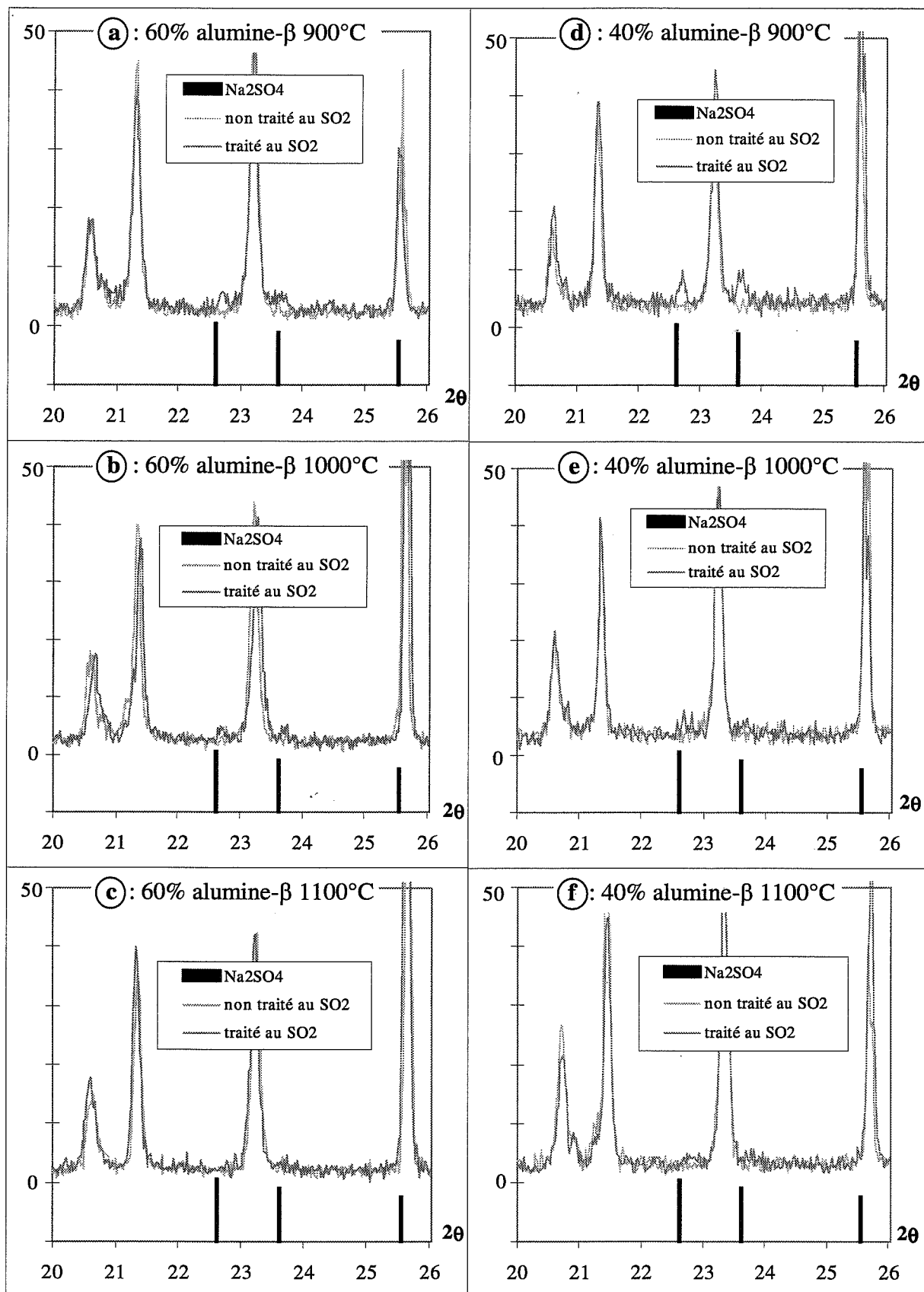


Figure II-17 : Influence du traitement au  $\text{SO}_2$  sur les six échantillons de couches épaisses.



### II.4.3 Influence du traitement au SO<sub>2</sub>

---

Les photographies II-13.a et II-13.b correspondent, après traitement au SO<sub>2</sub>, aux deux couches épaisses présentées sur les photographies II-12.a et II-12.b (respectivement 40 et 60% d'alumine-β, traitées à 1000°C). Sur la première on remarque très nettement l'influence de ce traitement, qui transforme en surface la matrice amorphe de verre, et laisse apparaître un grand nombre de cristaux attribués à la formation du sulfate de sodium par réaction avec le SO<sub>2</sub>. En revanche, la couche à plus forte teneur en alumine-β ne présente pas une modification aussi visible de sa structure mais nous pouvons voir des petits cristaux issus des blocs compacts ce qui prouve là aussi la formation du sulfate de sodium.. Ces observations montrent aussi que des fissures sont beaucoup plus apparentes pour la couche à 40% d'alumine-β.

Si on s'intéresse à l'influence de la température de traitement, on s'aperçoit qu'elle ne change pas les résultats précédents. Toutefois il semble que, dans le cas des couches à 60% d'alumine-β les fissures deviennent plus grandes et plus nombreuses avec des températures de cuisson croissantes. Dans le cas des couches à 40% d'alumine-β, l'influence du traitement au SO<sub>2</sub> est plus difficilement décelable avec des températures de cuisson croissantes.

Si on observe aux rayons-X l'influence du traitement au SO<sub>2</sub> on s'aperçoit, sur l'ensemble des diffractogrammes de la figure II-17, que les pics de diffraction s'atténuent avec une élévation de la température de cuisson des couches. En portant comme référence les deux pics distincts du sulfate de sodium dans le domaine compris entre 20 et 26°, on remarque que si ce dernier est identifié pour les couches ayant été traitées aux plus faibles températures, on ne le distingue plus du tout à 1100°C. Il paraît encore difficile d'établir un quelconque lien entre la formation de la Nepheline et son influence sur le sulfate de sodium.

En ce qui concerne la bonne tenue mécanique du sulfate de sodium en regard des cycles thermiques comme cela a été évoqués avec le matériau fritté, il n'est pas possible de l'évaluer par une simple observation. Seuls les tests électriques permettent de vérifier la stabilité d'un tel matériau.

## Conclusions

---

De l'ensemble de ces résultats essentiellement à caractère qualitatif concernant le procédé de dépôt des couches épaisses par sérigraphie, nous retiendrons un certain nombre de points importants :

- ☛ La composition de l'encre (alumine- $\beta$  + verre) joue un rôle sur la morphologie des couches. Deux structures apparaissent :
  - ✎ une matrice amorphe de verre enrobant les particules d'alumine- $\beta$  pour les compositions riches en verre,
  - ✎ une structure en joints de grains pour les composition riches en alumine- $\beta$ .
- ☛ Ces encres peuvent réagir dès la température ambiante à l'action du  $\text{CO}_2$  pour donner des carbonates instables en température et vis à vis du  $\text{SO}_2$ .
- ☛ Ces encres réagissent avec  $\text{SO}_2$  pour donner une couche homogène de sulfate de sodium quelle que soit la teneur en verre. Ces résultats s'expliquent par le fait que le verre utilisé dans notre application est riche en sodium (26% en poids de  $\text{Na}_2\text{O}$ ).
- ☛ Une nouvelle phase, la Nepheline, ainsi qu'un certain nombre de discontinuités (fissures) apparaissent au cours du traitement thermique.
- ☛ La température optimum de cuisson de ces couches est de  $900^\circ\text{C}$  si on veut un traitement au  $\text{SO}_2$  le plus significatif possible.

Dans le but d'effectuer un choix technologique nous nous sommes donc intéressés aux performances électriques de ces couches à travers l'étude de leur conductivité et de leurs sensibilité à l'action des gaz.



### **CHAPITRE III :**

#### **Caractérisations électriques**

*Après une description du banc de tests utilisé dans cette partie, nous effectuerons une comparaison entre les différents matériaux (poudre frittée et couches épaisses) à travers des mesures de conductivité puis à partir d'un test « standard » de caractérisation sous CO. Ce test consiste à observer la réponse électrique mesurée aux bornes d'un capteur à 450°C, sous 300 ppm de CO dilué dans de l'air sec. Dans une dernière partie, nous observerons les réponses électriques de chaque matériau entre 200 et 600°C. Nous nous intéresserons à la fois au comportement sous air et aux réponses à une injection de 300 ppm de CO dans l'air.*

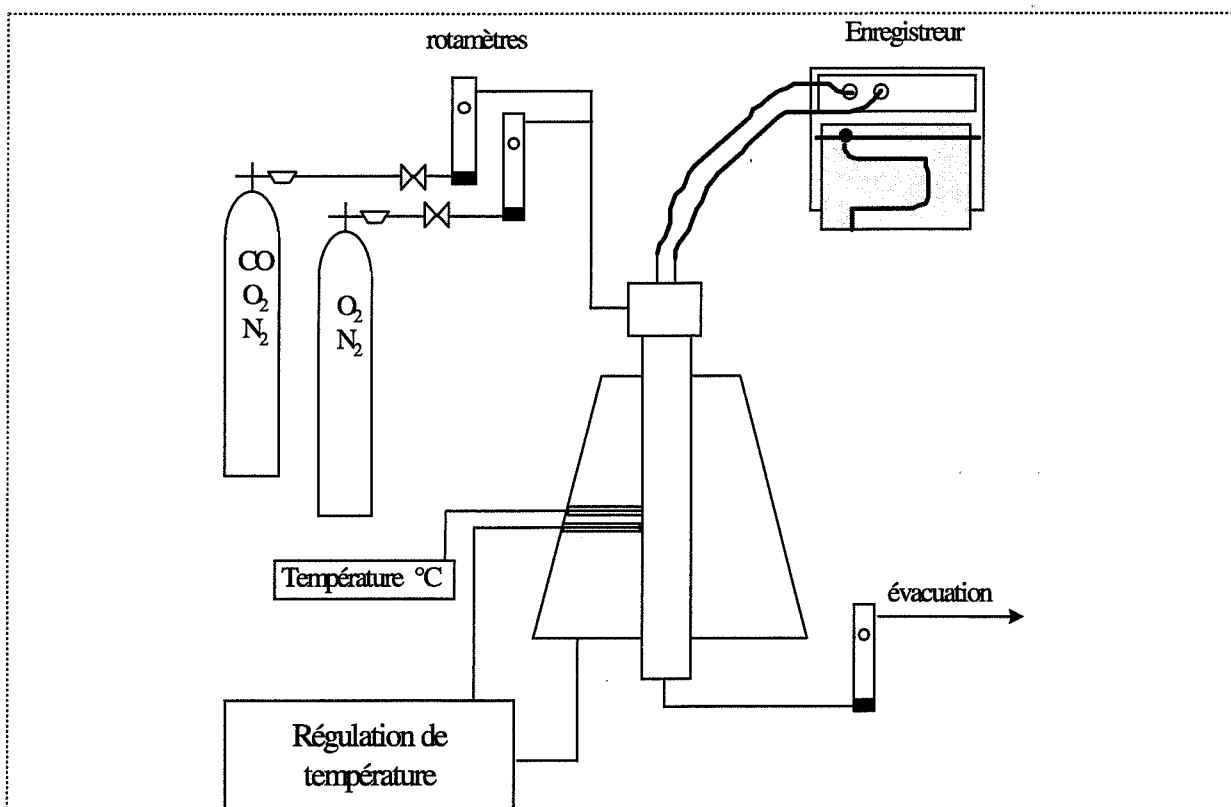


Figure III-1.a : Schéma du banc de tests de caractérisation de matériaux.

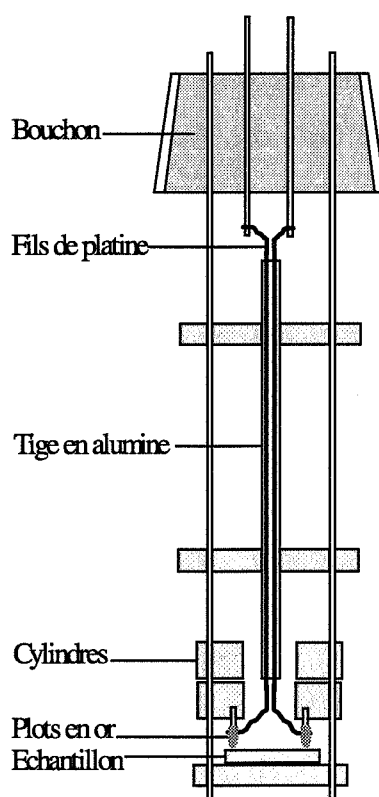


Figure III-1.b : Descriptif du porte échantillon.

### III.1 Dispositif expérimental de caractérisation

---

La figure III-1.a présente le dispositif expérimental utilisé de façon générale pour la caractérisation de nos matériaux. La cellule de mesure est constituée d'un tube de quartz. Ce tube est placé à l'intérieur d'un four tubulaire qui assure un chauffage homogène de l'échantillon dans la zone centrale de la cellule. L'ensemble est régulé en température à partir d'un régulateur de type SETARAM RT 3000 et d'une sonde de température (thermocouple) placée à la hauteur de l'échantillon. Un second thermocouple permet la mesure de la température. A l'extrémité supérieure du tube se trouve le circuit d'arrivée des gaz et le bloc support de l'échantillon qui comporte des passages étanches pour les connexions électriques. L'extrémité inférieure est raccordée à l'évacuation des gaz.

Dans le chapitre suivant, nous aurons l'occasion de présenter un deuxième dispositif entièrement automatisé qui est plus apte à simuler des conditions de fonctionnement du capteur en situation réelle.

Le porte-échantillon (figure III-1.b) est constitué uniquement par des pièces en acier inoxydable. A l'extrémité supérieure, le bouchon en PVC assure l'étanchéité. Les conducteurs électriques sont constitués par des fils de platine placés dans une gaine en alumine. Ils sont soudés à des plots en or au niveau de la zone chaude du four. Ces plots eux-mêmes, fixés sur des pièces cylindriques coulissantes, créent par pression mécanique le contact électrique entre les électrodes métalliques de l'échantillon et les connexions.

L'alimentation en gaz se fait à travers deux rotamètres (type Tube Brooks R2 15 AAA) fixant le débit des deux gaz utilisés dans la cellule (généralement 3 l/h). Un troisième rotamètre placé en sortie contrôle la bonne circulation des gaz dans le réacteur. Les deux gaz utilisés pour nos tests sont de l'air synthétique sec et un mélange  $\text{CO/O}_2/\text{N}_2$  réalisé par la société Air Liquide. Leurs caractéristiques commerciales sont les suivantes :

<b>Air C</b> :	bouteille 50 L	P = 200 bars
	$\text{N}_2/\text{O}_2$ 80/20	
Spécifications :	$\text{H}_2\text{O} \leq 3 \text{ ppm V}$ , $\text{CO}_2 \leq 1 \text{ ppm V}$ , $\text{NO}_x \leq 0,1 \text{ ppm V}$	
(V = volumique)	$\text{CO} \leq 1 \text{ ppm V}$ , $\text{C}_n\text{H}_m \leq 0,2 \text{ ppm V}$	
	$\text{O}_2 20\% \pm 1\% \text{ mol}$	

CO : bouteille 50 L                      P = 150 bars  
type : Précis haute pureté  
méthode de préparation : Gravimétrie/Volumétrie

Spécifications :	demandé	réalisé	incertitude relative	incertitude absolue
CO	300 ppm	296,5 ppm	± 2%	5,9 ppm
O <sub>2</sub>	20%	20%	± 2%	0,4%
N <sub>2</sub>	QS	QS		

La mesure du signal est effectuée à l'aide d'un enregistreur de type SEFRAM. L'impédance d'entrée est de 60 MΩ sur le calibre " x1 ". Elle est de 2 MΩ sur le calibre " x1000 ".

### III.2 Etude de l'impédance électrique

---

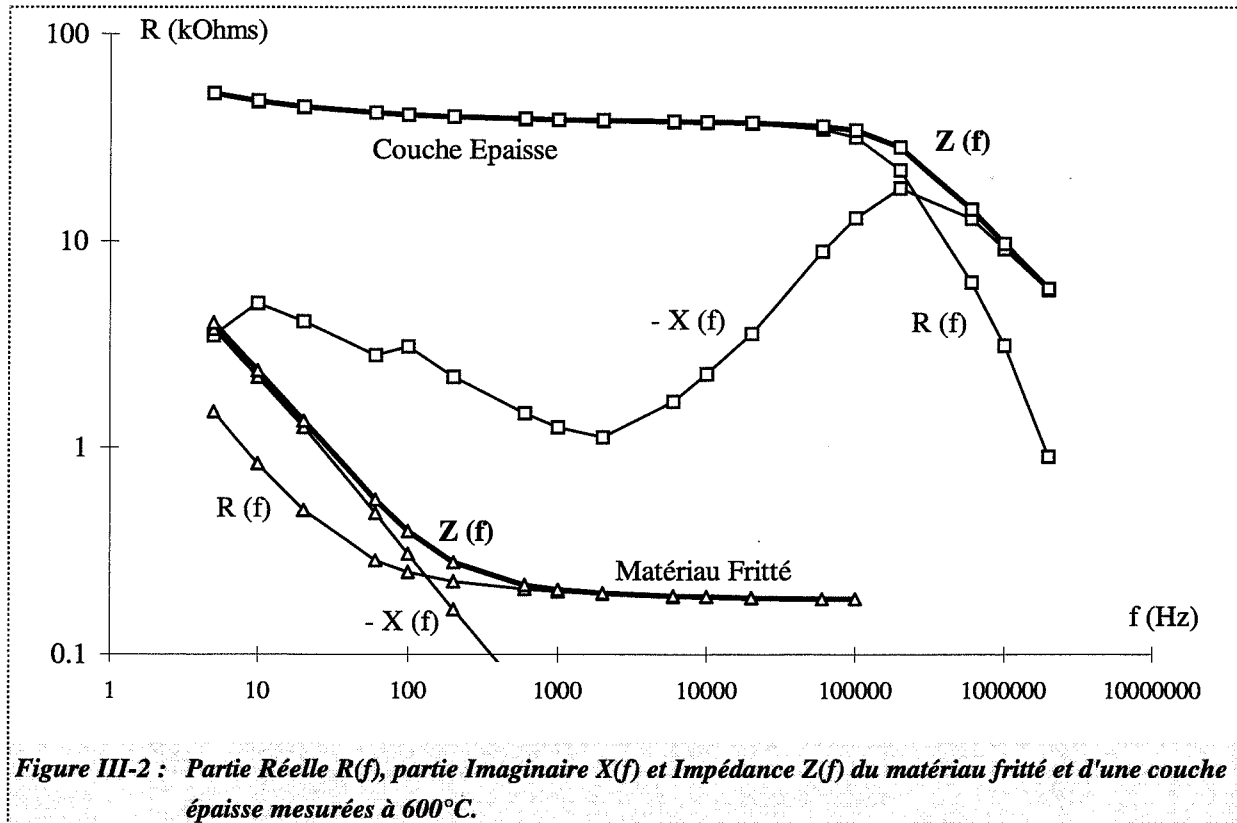
Cette étude concerne l'alumine-β qui est le constituant de base de l'élément sensible, les verres utilisés comme liants dans les couches épaisses, le sulfate de sodium qui résulte de notre traitement au SO<sub>2</sub> et la Nepheline qui apparaît au cours de la cuisson des couches.

Pour cela nous avons mesuré l'impédance complexe de chaque échantillon à l'aide d'un spectromètre. Cette technique est beaucoup utilisée en électrochimie du solide car elle permet d'accéder aux parties réelles et imaginaires de l'impédance d'un matériau lorsqu'on le soumet à un signal de mesure de type sinusoïdal. L'appareil utilisé, 4192A LF Impedance Analyser de la société Hewlett Packard, balaye un domaine de fréquence compris entre 5 Hz et 13 MHz. Au delà des possibilités d'avoir des informations sur la partie imaginaire, cette technique permet de s'affranchir de tout problème de polarisation qui peut apparaître avec une cellule galvanique telle que la notre.

Sur la figure III-2 nous avons porté, en fonction de la fréquence de travail, les parties réelles (R) et imaginaires (-X) mesurées sur une pastille d'alumine-β frittée et sur une couche épaisse (40% verre/60% alumine-β - traitée à 900°C).

Nous avons tracé sur la même figure les valeurs calculées de l'impédance complexe  $|Z|$  telles que :

$$Z(f) = R(f) + i X(f) \quad \text{et} \quad |Z(f)| = \sqrt{[R(f)^2 + X(f)^2]}$$

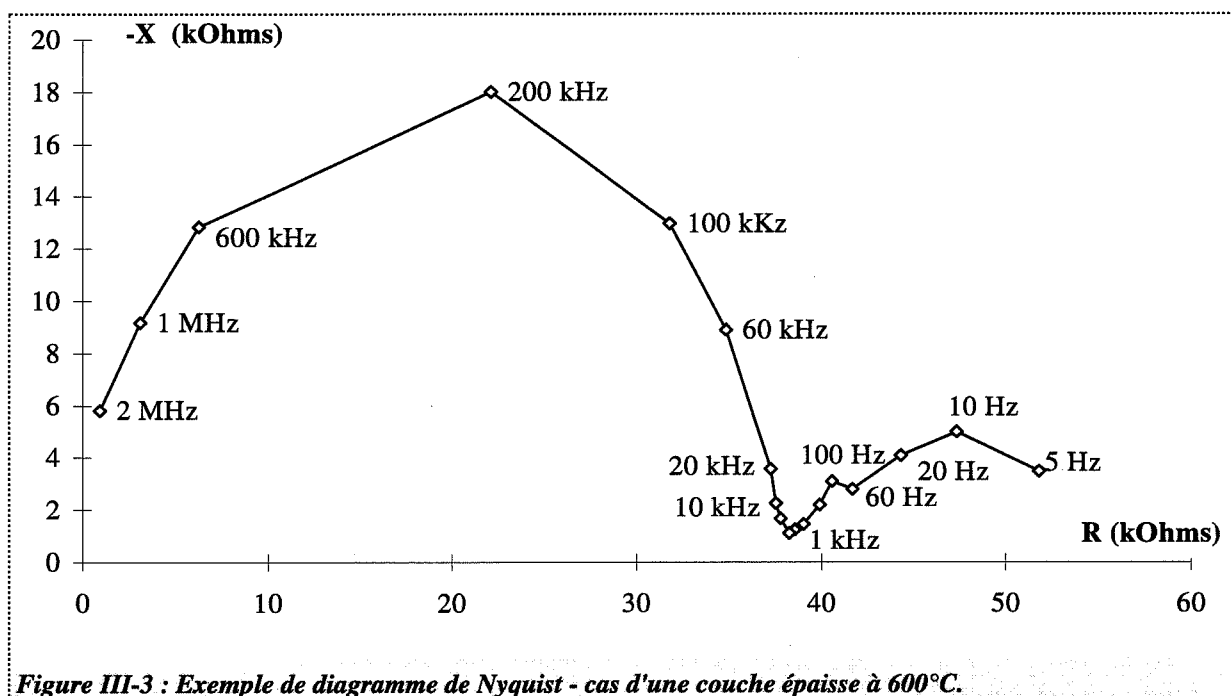


Il existe plusieurs manières d'exploiter ces résultats. La première consiste à évaluer la résistance du matériau en l'identifiant à la valeur de la partie réelle pour une fréquence proche de 1 kHz. La partie imaginaire est alors négligeable devant la partie réelle et le matériau se comporte alors comme une résistance pure. Comme on peut le voir sur la figure III.2 et en dehors de cette fréquence, le matériau fritté ou en couche épaisse peut être assimilé du point de vue électrique à un circuit RC. On exploite aussi un autre type de représentation, appelé diagramme de Nyquist (figure III-3), qui permet de tracer la partie imaginaire en fonction de la partie réelle. De façon générale, les courbes obtenues forment des arcs de cercle. Lorsqu'on va jusqu'à de très basses fréquences (mHz), on peut parfois observer jusqu'à trois arcs de cercles représentatifs de trois circuits RC. Le problème consiste alors à modéliser, par analogie électrique, ces trois circuits aux différents phénomènes de conduction dans les solides. Ainsi le premier arc de cercle situé aux hautes fréquences ( $>100$  Hz) serait représentatif des

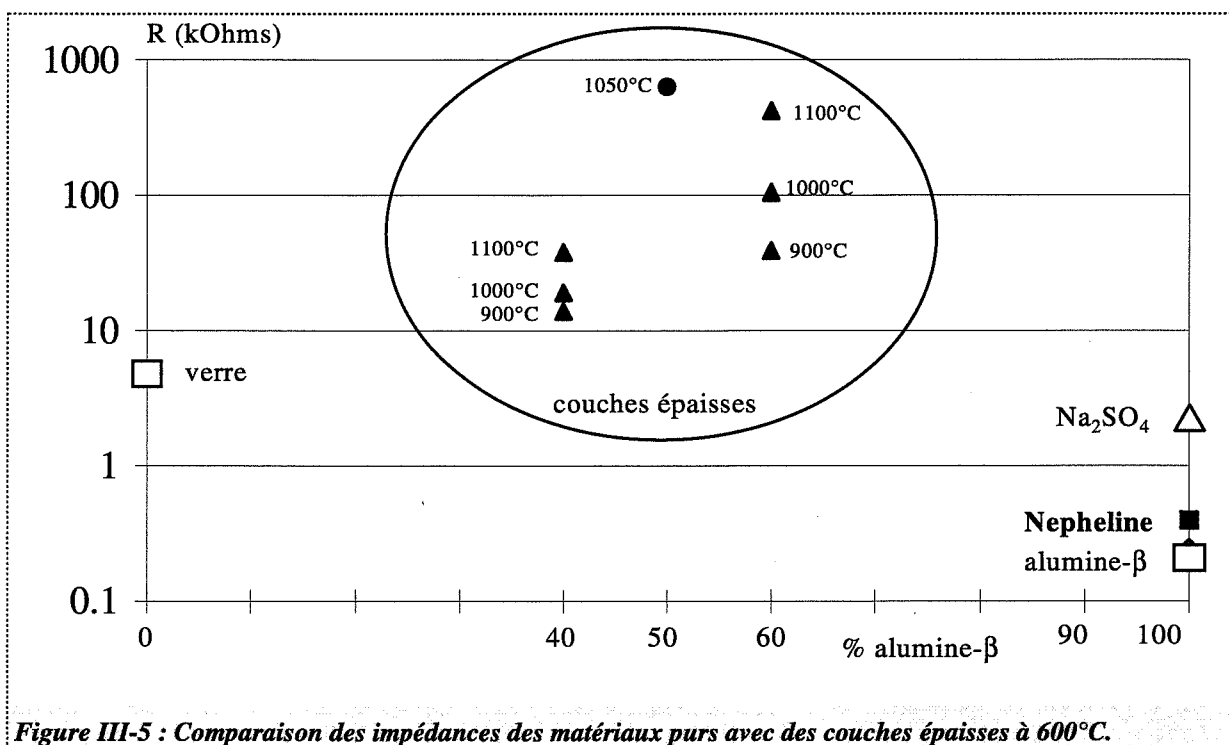
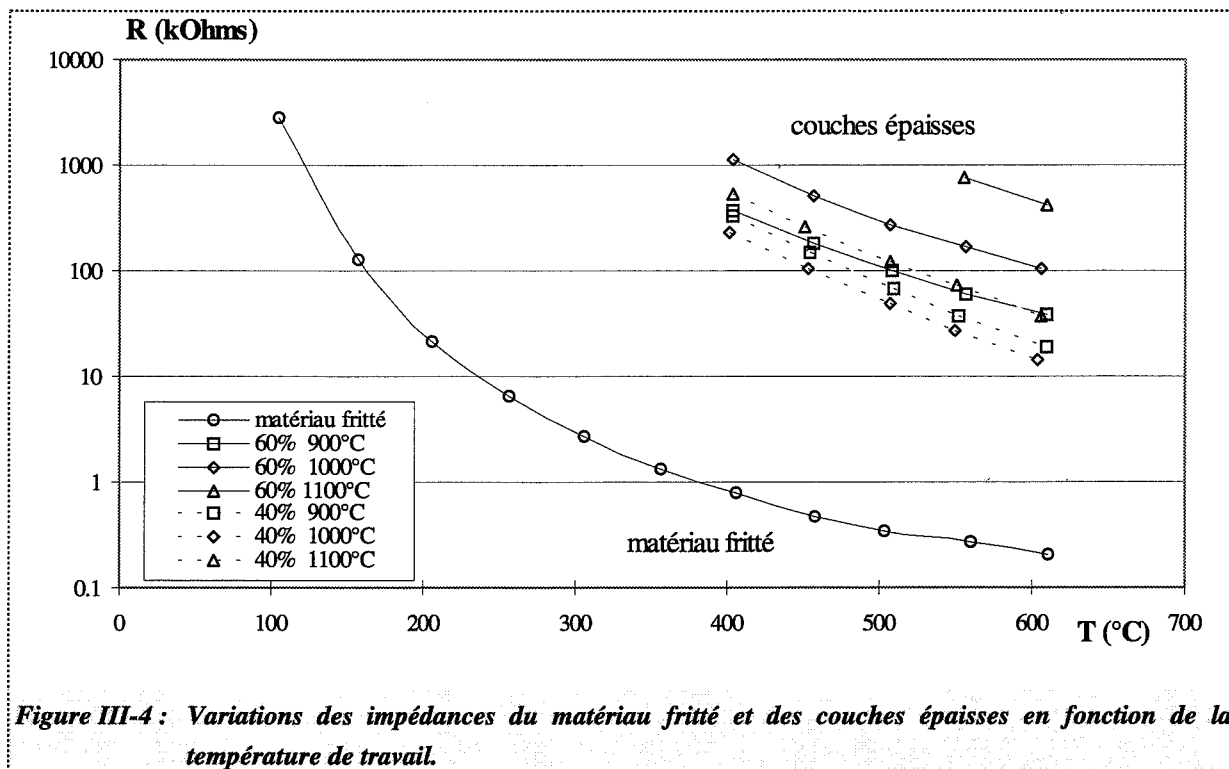


propriétés intrinsèques du matériau. Le second arc correspondrait aux phénomènes aux joints de grains et le troisième aux phénomènes d'électrodes. Cette représentation permet ainsi d'évaluer l'influence de divers paramètres (atmosphère, traitement thermique, composition du matériau ...) sur le processus électrochimique, et détermine si ce dernier se limite à l'électrode, au joint de grain ou dans le matériau.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes uniquement intéressés à la mesure de l'impédance à 1 kHz de notre matériau, en l'attribuant à sa résistance. Toutefois nous présenterons, en Annexe 2, deux exemples d'utilisation de ces diagrammes de Nyquist pour caractériser un processus en fonction de l'atmosphère environnante (influence de la concentration de CO dans l'air et influence de la variation de la pression d'oxygène).



La figure III-4 compare les valeurs obtenues pour le matériau fritté et les six couches épaisses de la série étudiée dans le chapitre précédent en fonction de la température de mesure (entre 100 et 600°C). On confirme la nette différence entre ces deux procédés avec des valeurs mesurées supérieures de 2 à 3 ordres de grandeur pour les couches épaisses par rapport à l'alumine- $\beta$  frittée. Ces impédances varient selon le traitement thermique et la composition en verre dans la couche. Ces résultats correspondent à des matériaux qui ont tous subi le traitement sous  $\text{SO}_2$ .



A 600°C ces résultats sont plus explicitement présentés dans la figure III-5 qui propose une comparaison des valeurs de résistance des différents matériaux utilisés dans le cadre de notre étude, ainsi que celles de leurs principaux constituants. L'échelle des abscisses correspond au pourcentage d'alumine-β dans le mélange alumine-β + verre. Nous trouvons à 0% la valeur de

la résistance d'une couche épaisse composée uniquement de verre et à 100% celles d'une pastille frittée d'alumine- $\beta$  pure, d'une pastille frittée de sulfate de sodium et d'une pastille frittée de Nepheline préparées pour cette étude.

Il est important d'observer que ces différents constituants possèdent des résistances intrinsèques de l'ordre du kOhm alors que l'ensemble des couches épaisses ont des valeurs nettement supérieures, pouvant être même très élevées. On remarque que les couches à 50 et 90% d'alumine- $\beta$  ont les valeurs les plus élevées (de l'ordre du MOhm). Ces couches présentent en effet de nombreuses fissures observables à l'œil nu. En revanche, les dépôts à 60% et 40% d'alumine- $\beta$  semblent posséder une meilleure conductivité. A 40% d'alumine- $\beta$  cette valeur est peu dépendante du traitement thermique alors qu'à 60% elle sera d'autant plus faible que la température du traitement thermique est basse.

Il paraît difficile d'attribuer cette différence de valeurs de résistance uniquement à la formation de la Nepheline, qui est un matériau aussi conducteur que l'alumine- $\beta$ . On peut donc mettre en cause l'ensemble du procédé d'élaboration des couches épaisses qui met en jeu des mélanges de matériaux conducteurs (verre, alumine- $\beta$ ), et qui entraîne la formation d'une nouvelle phase au cours du traitement thermique (la Nepheline). On peut aussi imaginer que la faible conductivité de l'ensemble est due aux différents coefficients thermiques de ces matériaux qui peuvent entraîner l'apparition de fissures lors du refroidissement et/ou de la solidification du verre. Cela est particulièrement vrai pour les couches à 50% et 90% en alumine- $\beta$ .

On peut conclure à l'issue de ces résultats que la valeur de résistance du matériau sensible est largement dépendante des paramètres d'élaboration et qu'elle peut constituer un critère de qualité au niveau du process de fabrication. On note que la meilleure façon de comparer les échantillons issus des deux procédés consiste à comparer leur conductivité, mais cette dernière est difficile à déterminer dans le cas des couches épaisses pour lesquelles les dépôts ne sont pas assez homogènes. Nous conservons toutefois comme objectif de mieux comprendre ces écarts de valeurs d'impédance qui sont très importants dans le cadre de mesures de f.e.m. En effet ces valeurs doivent être suffisamment faibles pour ne pas interagir avec les appareils de mesure.



### III.3 Comportement électrique des matériaux en présence de CO

---

Ce test consiste à évaluer de la façon la plus simple les performances électriques de nos matériaux à l'action d'un gaz. Le choix de la température de 450°C a été déterminé à partir d'expériences préliminaires qui montrent que l'on a un maximum de sensibilité vis à vis du CO et que la courbe sous air est voisine de zéro.

Nous allons présenter une série de résultats issus d'expériences effectuées sur des capteurs élaborés à partir de différents matériaux. En dehors des séries de couches épaisses qui ont fait l'objet de l'étude physico-chimique présentée dans le deuxième chapitre, nous avons aussi testé d'autres couches épaisses. Ces essais sont destinés à caractériser soit un matériau d'une composition spéciale comme cela a été le cas pour des mélanges verre/sulfate de sodium par exemple, soit des matériaux dont les pourcentages de verre sont beaucoup plus faibles et qui utilisent des températures de frittage différentes.

Ce travail, résumé dans un tableau récapitulatif (page suivante), est présenté sous un angle chronologique.







	symbolise le matériau élaboré sous forme d'une pastille frittée
	symbolise le matériau élaboré sous forme de couche épaisse.

Pour chaque échantillon, nous avons reporté :

- ☛ la composition, la température de frittage et la résistance électrique du matériau sous air,
- ☛ la f.e.m sous air, la f.e.m sous CO et l'amplitude de la réponse ( $\Delta V$ ).

On notera tout d'abord que, quel que soit le matériau, l'effet du traitement au SO<sub>2</sub> se traduit par une augmentation de la sensibilité ( $\Delta V$ ).

Les couches épaisses 50/50, sensibles à l'action du CO, présentent un certain nombre d'inconvénients liés à l'accrochage sur le substrat et à la présence de fissures qui sont à l'origine de la valeur élevée de l'impédance.

Elaboration	Composition	T°C frittage (durée)	R (1 kHz) 450°C	Réponses électriques à 450°C (mV) <b>traité au SO<sub>2</sub></b> non traité au SO <sub>2</sub>		
				V <sub>air</sub>	V <sub>CO</sub>	ΔV (V <sub>CO</sub> -V <sub>air</sub> )
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -β	1050°C 1 <sup>H</sup>	0,6 kΩ	<b>10</b> 0	<b>170</b> 65	<b>160</b> 65
 Nov. 95 et Janvier 96	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -β/verre 50/50	950°C 2 <sup>H</sup>	> 2 MΩ	<b>10</b>	<b>166</b>	<b>156</b>
 Avril 96	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -β/verre 50/50	900°C 2 <sup>H</sup>	1 MΩ	<b>6</b> 0	<b>182</b> 60	<b>176</b> 60
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -β/verre 60/40	900°C 2 <sup>H</sup>	200 kΩ	<b>8</b> -4	<b>184</b> 60	<b>176</b> 64
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -β/verre 70/30	1000°C 2 <sup>H</sup>	500 kΩ	<b>8</b> 24	<b>186</b> 84	<b>178</b> 60
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /verre 50/50	800°C 2 <sup>H</sup>	140 kΩ	8	80	72
 Juillet 96	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -β/verre 40/60	900°C 2 <sup>H</sup>	160 kΩ	<b>10</b> -4	<b>170</b> 85	<b>160</b> 89
		1000°C 2 <sup>H</sup>	100 kΩ	<b>-2</b> -10	<b>166</b> 88	<b>168</b> 98
		1100°C 2 <sup>H</sup>	300 kΩ	<b>18</b> -20	<b>179</b> 82	<b>161</b> 102
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -β/verre 60/40	900°C 2 <sup>H</sup>	180 kΩ	<b>14</b> 14	<b>212</b> 100	<b>198</b> 86
		1000°C 2 <sup>H</sup>	400 kΩ	<b>16</b>	<b>210</b>	<b>194</b>
		1100°C 2 <sup>H</sup>	1,2 MΩ	<b>8</b> -2	<b>179</b> 145	<b>171</b> 147
 Novembre 96	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -β/verre 90/10	1100°C 2 <sup>H</sup>	800 kΩ	<b>39</b>	<b>228</b>	<b>189</b>
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1050°C	20 kΩ	<b>5</b>	<b>166</b>	<b>161</b>

Les compositions 60/40 font apparaître une très nette amélioration au niveau de la résistance électrique et, à partir de cette observation, plusieurs compositions ont été réalisées pour différentes température de frittage. De façon générale, les meilleurs résultats sont obtenus pour des compositions 60/40 et 40/60. Les compositions 40/60 sont plus performantes au niveau de leur valeur d'impédance mais elles sont moins sensibles que les 60/40.

Il est possible d'optimiser les performances de ces couches en jouant sur la température de frittage. Les meilleurs résultats sont alors obtenus avec une couche 60/40 frittée à 900°C. Ces paramètres d'élaboration ont été retenus pour la fabrication de prototypes industriels.

En ce qui concerne les autres matériaux, le sulfate de sodium sous forme frittée apparaît comme très performant au niveau de sa sensibilité. En revanche, celle ci est fortement réduite lorsqu'il est utilisé sous forme de couches épaisse contenant du verre (50/50).

### **III.4 Etude en fonction de la température de travail**

---

Nous abordons à travers ce travail la deuxième phase de notre étude qui consiste à appréhender le comportement de notre matériau en fonction de la température de fonctionnement lorsqu'on le soumet à une injection de CO (300 ppm dans l'air). Nous avons effectué des essais sur des pastilles frittées et sur la série de couches épaisses caractérisées dans le deuxième chapitre. La température varie entre 200 et 600°C et nous enregistrons une réponse isotherme tous les 50°C environ. Les essais ont été réalisés sur des matériaux traités et non traités au SO<sub>2</sub> car nous verrons que leur comportement est intéressant dans les deux cas de figures.

Les figures III-6 et III-7 correspondent aux enregistrements en fonction du temps et à différentes températures de la réponse de deux échantillons traités au SO<sub>2</sub> :

Une pastille frittée d'alumine-β (figure III-6) et une couche épaisse de la série de Juillet 1996, de composition 60% alumine-β / 40% verre, frittée à 900°C (figure III-7).

Dans le but d'obtenir sur une même figure l'ensemble des réponses relatives à un seul matériau, nous n'avons pas reporté les phases transitoires de mise en température du matériau

et de stabilisation du signal sous air entre chaque changement de température. L'intérêt est porté sur la stabilité et la réversibilité du signal.

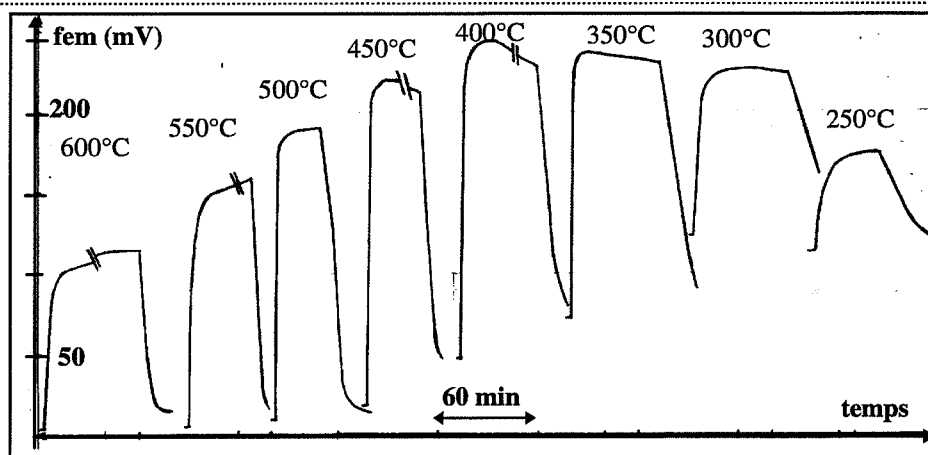


Figure III-6 : Enregistrement de la réponse à 300 ppm de CO d'une pastille d'alumine- $\beta$  traitée au  $\text{SO}_2$ .

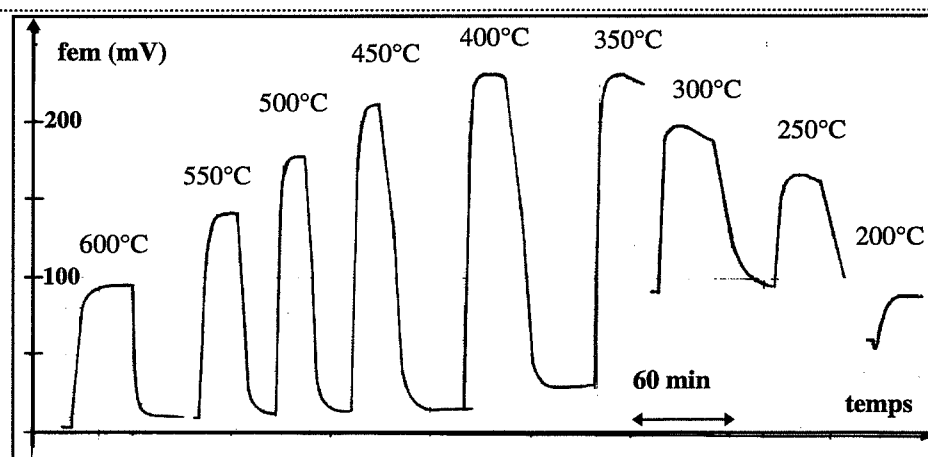
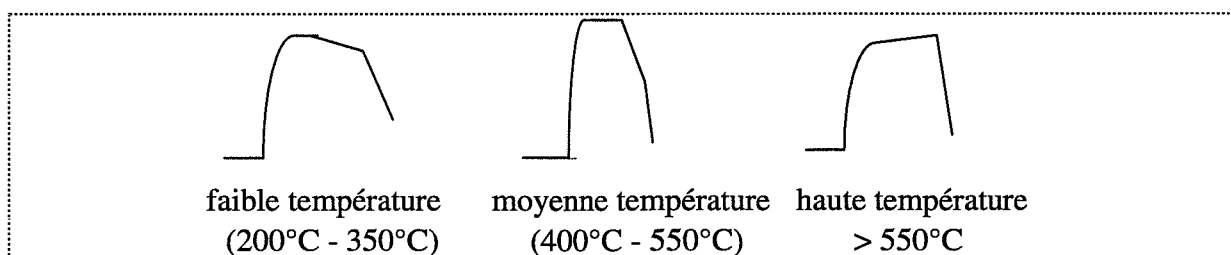


Figure III-7 : Enregistrement de la réponse à 300 ppm de CO d'une couche épaisse (60% Alumine- $\beta$  recuits  $900^\circ\text{C}$ -2 h) traitée au  $\text{SO}_2$ .

On se trouve confronté à trois types de réponses selon la température de travail qu'on peut les schématiser ainsi :



- ☛ Aux faibles températures (de 200°C - 350°C), le signal passe par un maximum. Le temps de réponse diminue lorsqu'on augmente la température de fonctionnement. Le retour sous air est relativement lent.
- ☛ Aux températures dites moyennes (400°C - 550°C), la réponse est relativement stable et présente les meilleurs temps de réponse (comparés aux résultats obtenus dans toute la gamme de température étudiée soit entre 200 et 600°C). Le retour sous air laisse apparaître deux pentes successives, une première lente et une seconde plus rapide.
- ☛ A haute température (> 550°C), le signal tend de façon exponentielle vers sa valeur finale. Le temps de réponse apparent semble plus faible qu'aux moyennes températures mais le retour sous air s'effectue rapidement.

Au-delà de ces remarques concernant l'allure des réponses électriques nous nous sommes intéressés à la sensibilité au CO des différents échantillons étudiés en fonction de la température de travail. Pour cela, nous avons reporté l'ensemble des résultats obtenus sous air et sous CO dans des graphiques représentant la f.e.m. en fonction de la température de travail.

Dans un premier temps nous avons comparé des échantillons traités SO<sub>2</sub> préparés à des moments différents : Les deux graphiques des figures III-8 et III-9 correspondent respectivement à des matériaux élaborés sous forme de pastille frittée et en couche épaisse :

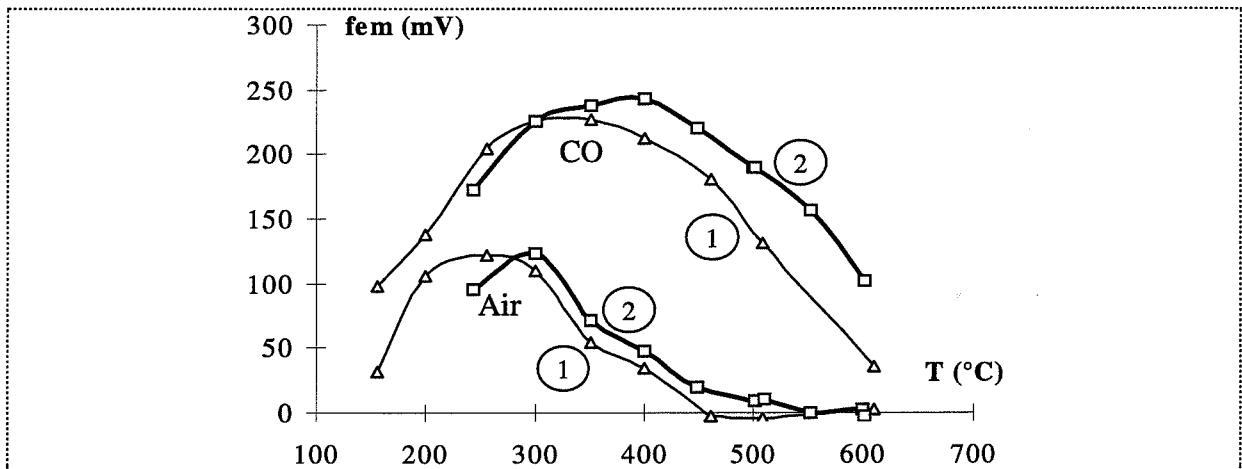
- ☛ La figure III-8 concerne deux pastilles frittées d'alumine- $\beta$  réalisées à deux dates espacées de 11 mois (n°1 en 1996 et n°2 en 1997).
- ☛ La figure III-9 concerne deux couches épaisses à 60% d'alumine- $\beta$  et frittées à 900°C correspondant à deux dépôts réalisés en Avril 96 (n°1) et Juillet 96 (n°2).

Un certain nombre d'observations peuvent être apportées par ces résultats :

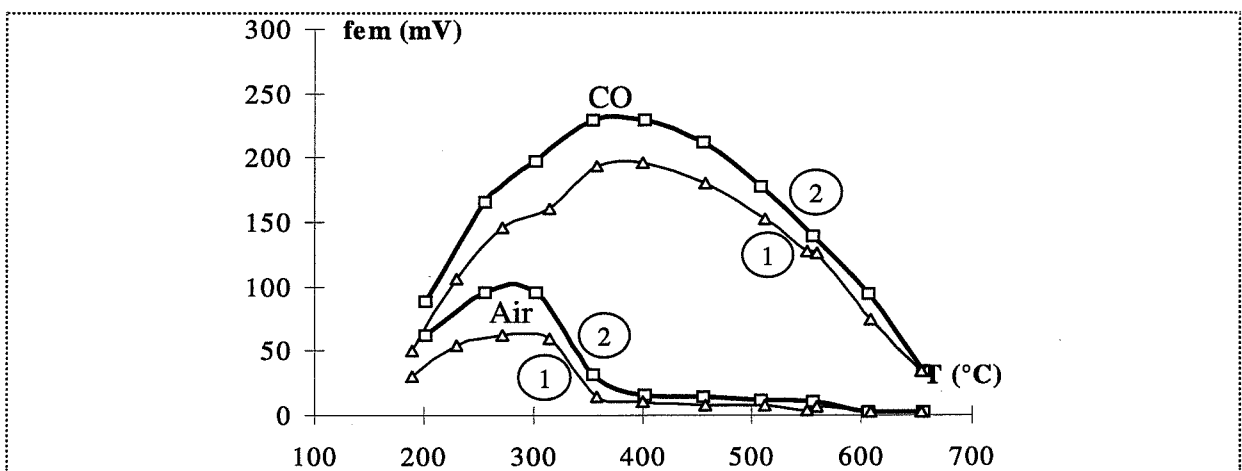
- ☛ Une légère disparité apparaît entre deux échantillons préparés à des moments différents.



- Le comportement général en fonction de la température est commun entre les différents types d'élaboration de matériaux. Le signal passe par un maximum entre 300 et 400°C sous CO et entre 200 et 300°C sous air.



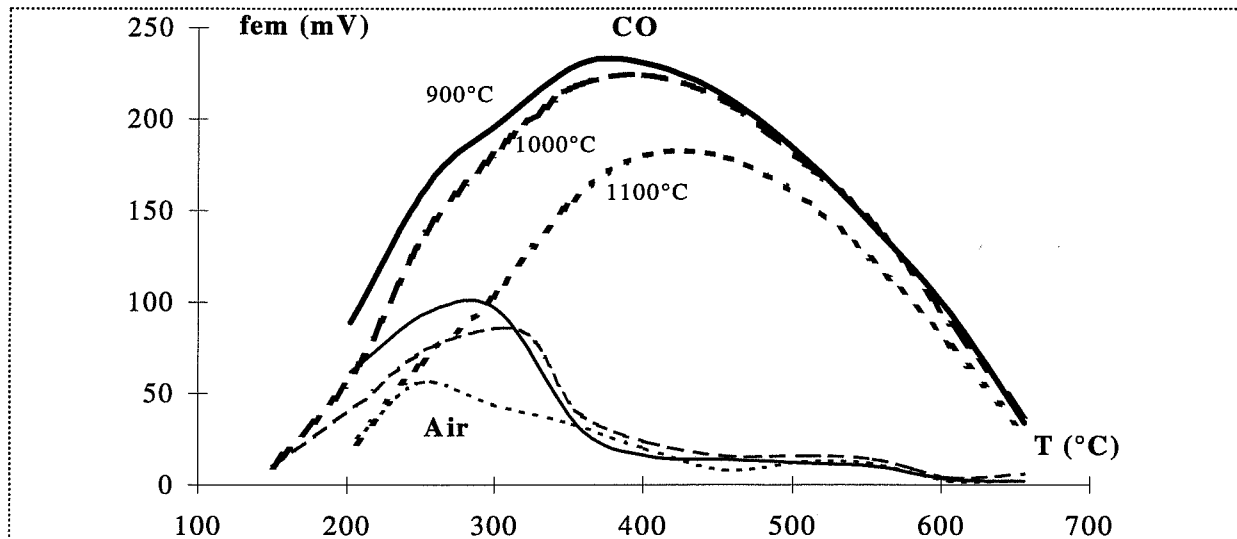
**Figure III-8 :** *F.e.m. mesurées sous air et sous 300 ppm de CO, en fonction de la température, pour deux échantillons distincts élaborés sous forme frittée et traités au SO<sub>2</sub>.*



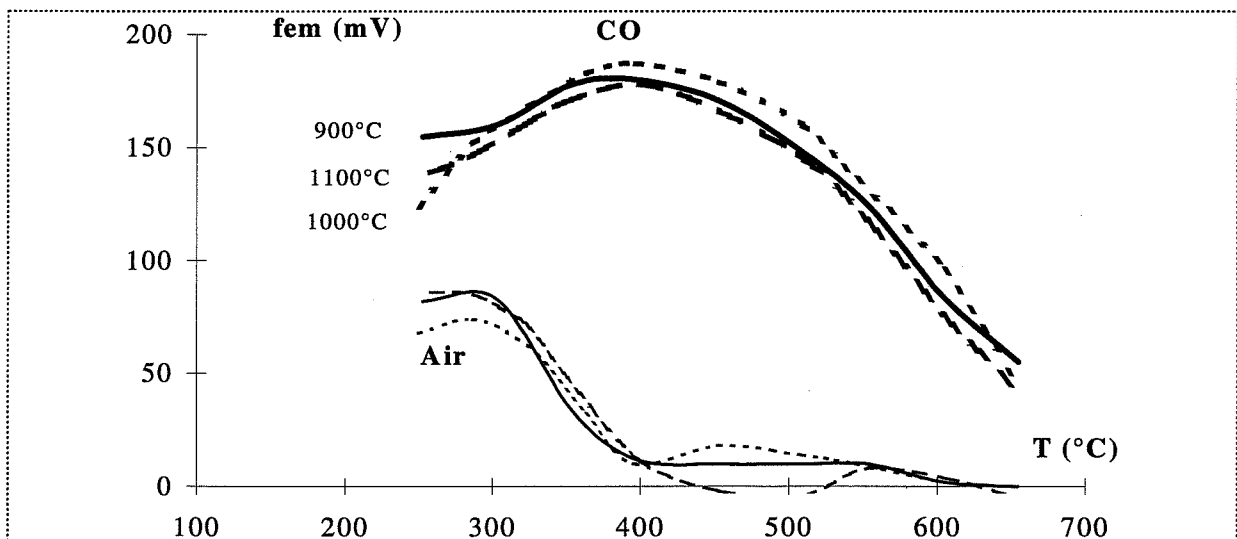
**Figure III-9 :** *F.e.m. mesurées sous air et sous 300 ppm de CO, en fonction de la température, pour deux échantillons distincts élaborés sous forme de couche épaisse et traités au SO<sub>2</sub>.*

Dans un deuxième temps nous avons évalué l'influence de la température de frittage sur la sensibilité à l'action du CO des couches épaisses. Les graphiques des figures III-10 et III-11 comparent, pour une même composition (respectivement 60% et 40% d'alumine-β), les réponses sous air et sous CO des six couches épaisses étudiées dans le deuxième chapitre.

On constate que les couches épaisses à 60% d'alumine- $\beta$  présentent des sensibilités au CO qui sont très variables en fonction de la température de frittage. En revanche, les couches épaisses à 40% d'alumine- $\beta$  ont des sensibilités presque confondues.



**Figure III-10 :** *F.e.m. sous air et sous 300 ppm de CO, en fonction de la température, pour trois couches épaisses à 60% d'alumine  $\beta$  traitées au  $SO_2$  et recuites à 900, 1000 et 1100°C.*



**Figure III-11 :** *F.e.m. sous air et sous 300 ppm de CO, en fonction de la température, pour trois couches épaisses à 40% d'alumine  $\beta$  traitées au  $SO_2$  et recuites à 900, 1000 et 1100°C.*

Les graphiques des figures III-12.a, III-12.b résument les résultats obtenus respectivement sous air et sous CO, des matériaux traités au  $SO_2$ . Pour des raisons de clarté nous n'avons pas reporté les réponses des deux couches épaisses recuites à 1000°C.

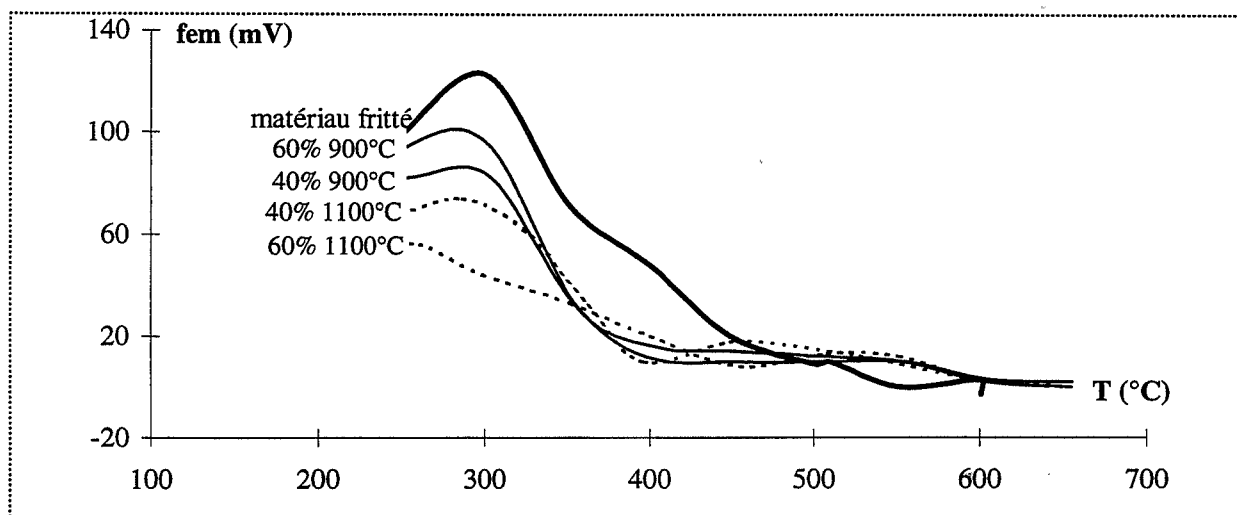


Figure III-12.a : Comparaison des réponses sous air des couches épaisses et des matériaux frittés. Echantillons traités au  $\text{SO}_2$ .

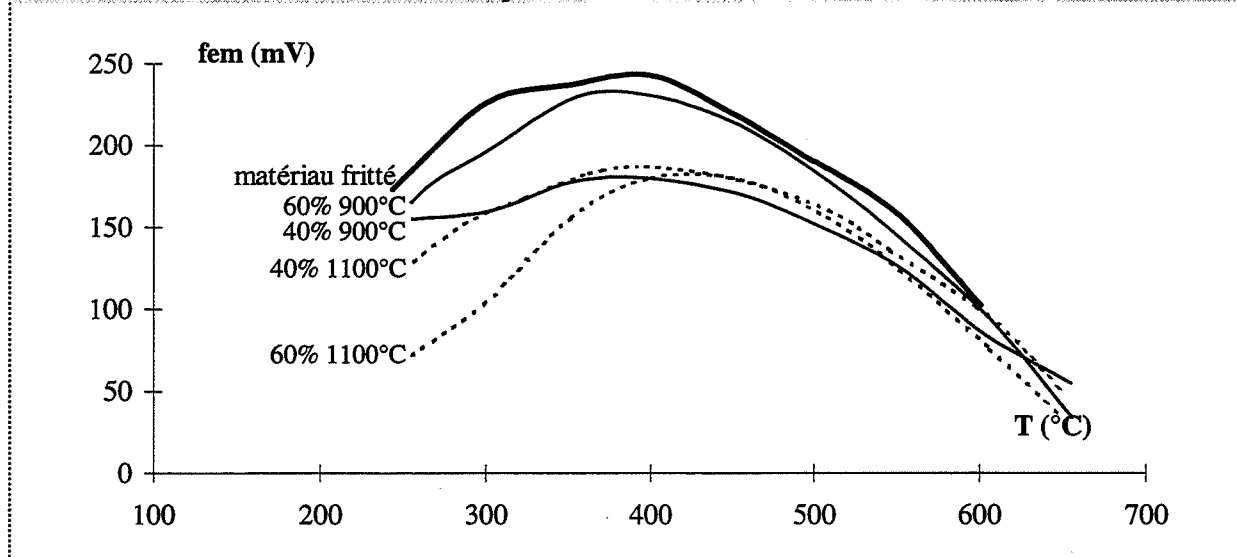


Figure III-12.b : Comparaison des réponses sous 300 ppm de CO des couches épaisses et des matériaux frittés. Echantillons traités au  $\text{SO}_2$ .

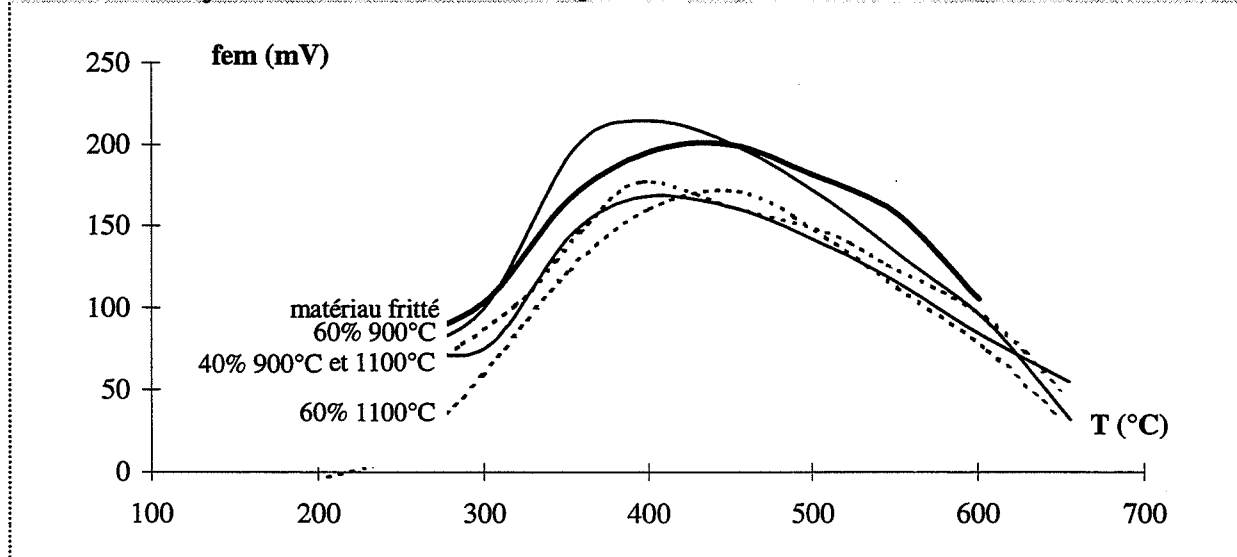


Figure III-12.c : Comparaison de la différence entre les réponses sous air et sous 300 ppm de CO dans le cas des couches épaisses et des matériaux frittés. Echantillons traités au  $\text{SO}_2$ .

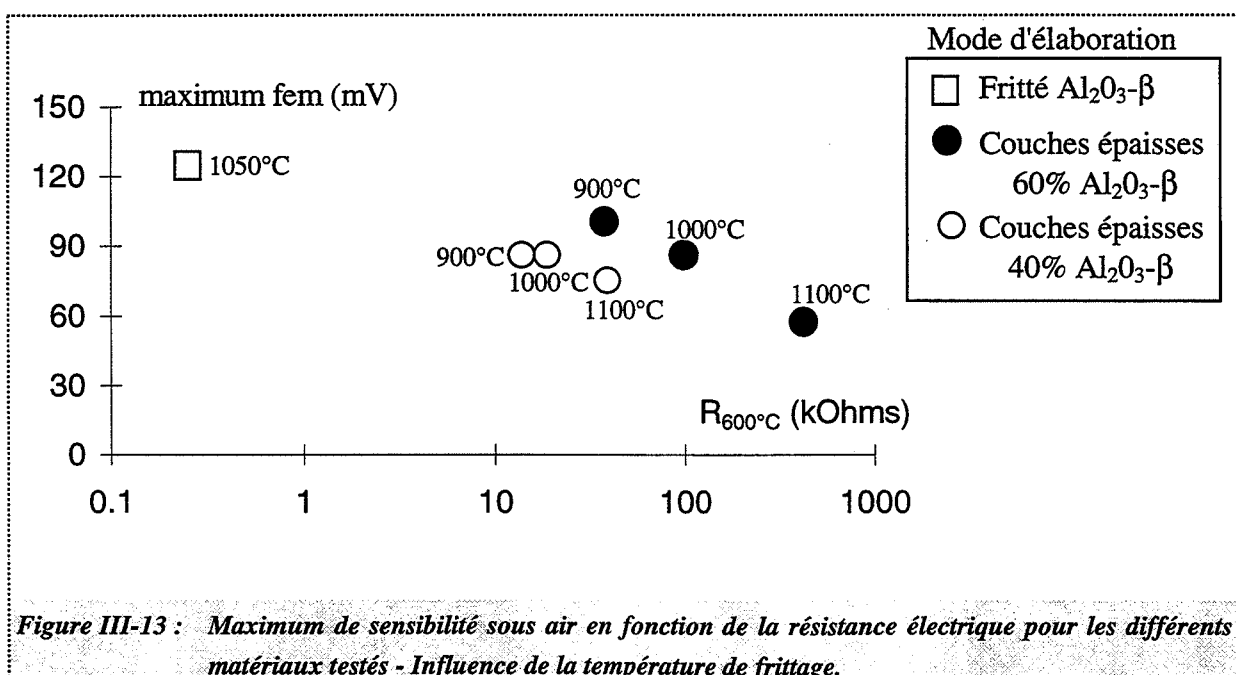
La figure III-12.a, qui compare les courbes de réponses sous air, montre que celles-ci peuvent être très variables en amplitude selon le procédé d'élaboration des matériaux et sa composition, tout au moins à basse température. Le maximum de sensibilité varie entre 50 et 120 mV.

Sur la figure III-12.b, on constate que les pentes des courbes de réponses sous CO à haute température sont très proches les unes des autres. A basse température ces courbes paraissent plus au moins décalées entre elles et leur maximum de sensibilité varie entre 180 et 240 mV.

Sur la figure III-12.c nous avons reporté les sensibilités relatives (sensibilité sous CO - réponse sous air). Ce graphique nous permet d'apprécier la réponse effective du capteur due à la seule présence de CO.

On constate la forte similitude de comportement entre les différents matériaux en fonction de la température de travail.

Pour finir nous avons essayé de relier ces résultats avec la valeur de la résistance électrique qui est un paramètre commun à tous ces matériaux. Sur la figure III-13 nous avons porté les valeurs des maximums de sensibilité observés sous air à basse température (cf figure III-12.a) en fonction des valeurs de résistances électriques mesurées à 600°C (cf figure III.5).



On constate donc qu'une corrélation entre le signal sous air et la valeur de la résistance du matériau est possible. En effet, on trouve pour la plus faible valeur de résistance le maximum du signal sous air le plus élevé (cas d'une pastille frittée). Ensuite, pour les couches épaisses, on a deux groupes d'échantillons pratiquement alignés qui correspondent aux deux compositions étudiées (60%  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\beta$  et 40%  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\beta$ ) et dont le comportement est identique : le maximum de la réponse sous air varie en sens inverse de la valeur de la résistance du matériau et donc de la température de frittage.

## ***Conclusions***

---

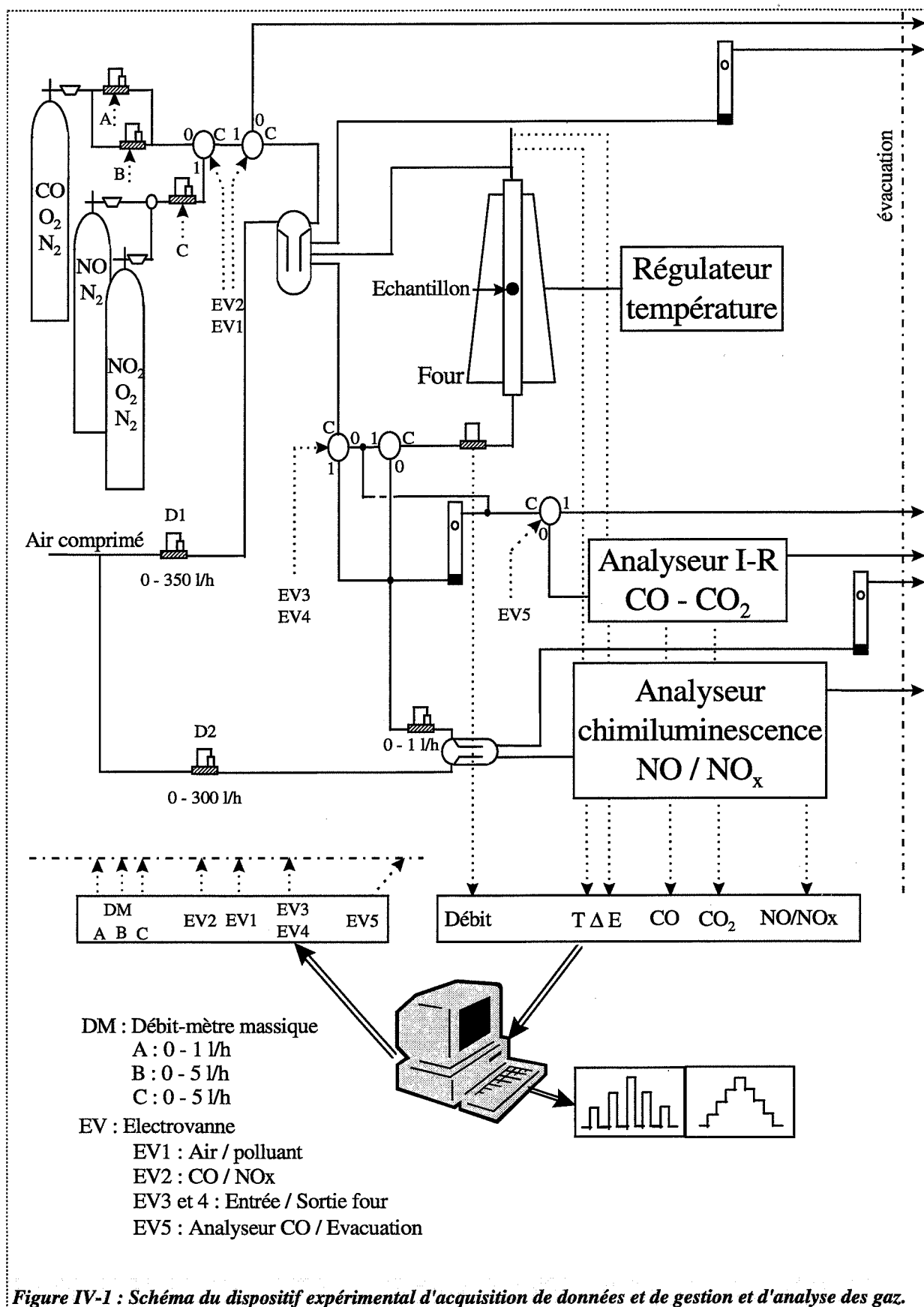
Les points importants à retenir de ces expériences sont de deux ordres :

- ☛ Sur le plan pratique ces résultats font apparaître un intérêt pour l'encre à 60% d'alumine- $\beta$  frittée à 900°C qui donne les meilleures performances au niveau de la sensibilité à l'action du CO.
- ☛ Sur le plan de la sensibilité en général il faudra prendre en compte le fait que la courbe sous air peut varier en fonction de la température de travail et que cette sensibilité sous air va dépendre du choix du matériau utilisé.

## CHAPITRE IV :

### Performances catalytiques et électriques du dispositif à l'action de CO, NO et NO<sub>2</sub>

*Cette étude réalisée sur un banc de test automatisé qui est apte à gérer et analyser la phase gazeuse, va nous permettre d'évaluer de façon systématique les performances catalytiques des divers constituants de notre dispositif (métaux, matériau fritté) ainsi que ses performances électriques à l'action de certains gaz. Cette étude s'inscrit dans une démarche qui tente à prouver que la f.e.m. n'est qu'une conséquence de la différence des activités catalytiques des deux électrodes vis à vis des gaz étudiés. Nous verrons ainsi qu'une corrélation directe est difficilement réalisable entre les activités catalytiques d'une part et les réponses électriques sous gaz d'autre part. Ceci nous amènera à prendre en compte l'influence de l'oxygène dans le mécanisme réactionnel à l'origine du potentiel comme nous le verrons dans le chapitre suivant. Enfin, dans le cadre de cette étude nous mettrons en évidence le comportement complexe des oxydes d'azote du point de vue thermodynamique dans la gamme de température qui concerne le fonctionnement de notre dispositif.*



## IV.1 Dispositif expérimental

---

La figure IV-1 présente le banc de tests réalisé par J.C. Marchand dans le cadre d'un Diplôme d'Université de Recherche et qui s'intègre dans l'activité de R & D prévue dans le contrat européen ECONOX [50].

La cellule de mesure et le four sont du même type que ceux utilisés pour le premier banc. Le chauffage est régulé par un bloc régulateur de puissance de type MICROCOR. Deux porte-échantillons ont été développés : un premier en acier inoxydable pour les mesures électriques, et un second entièrement en alumine pour les mesures d'activités catalytiques.

Le système d'alimentation de gaz est géré par un ordinateur. Le gaz est de l'air pris sur le réseau d'air comprimé propre au laboratoire. Il contient une quantité non négligeable de  $\text{CO}_2$ . L'exploitation de l'air comprimé permet d'une part d'utiliser un fort débit de mesure afin de diminuer le temps de réponse du système, et d'autre part d'utiliser pour nos mélanges gazeux des bouteilles de gaz à fortes concentrations.

L'air passe dans un filtre à charbon actif avant d'arriver sur deux débitmètres massiques D1 et D2 qui sont réglés manuellement. L'air issu du premier débitmètre est raccordé à un mélangeur qui permet la dilution du polluant étudié. Ce mélangeur comporte trois sorties. La première sortie est reliée à la cellule de mesure. La deuxième sortie permet l'évacuation de l'excès de gaz. La troisième sortie est utilisée pour l'analyse des gaz avant passage dans la cellule. Un système d'électrovannes couplées (EV3 et EV4) permet de commuter l'analyse entre la sortie et l'entrée de la cellule de mesure. L'électrovanne EV5 shunte l'analyseur infrarouge  $\text{CO}/\text{CO}_2$  dans le cas où le mélange contient des  $\text{NO}_x$ . Enfin le second débitmètre massique d'arrivée de l'air comprimé fixe le débit d'une deuxième dilution du mélange pour l'analyse de mélanges à base de  $\text{NO}_x$ . Ceci est imposé par le type d'appareil de mesure des  $\text{NO}_x$  qui est un analyseur de pollution atmosphérique et ne permet qu'une mesure maximale de 10 ppm en  $\text{NO}_x$ .



Les électrovannes et les débitmètres massiques A, B et C sont commandés directement à partir d'un programme réalisé en TURBO PASCAL. Il permet de générer, au choix, une séquence d'injection de gaz sous forme de créneaux Air/Polluant avec des concentrations croissantes en polluant, ou une séquence d'injection de gaz par incréments (sans retour systématique sous air). D'autre part, le programme gère l'acquisition au cours du temps de 16 signaux parmi lesquels ce trouvent la mesure de la f.e.m. du capteur, le débit, la température, les sorties analogiques des analyseurs de CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> et des débitmètres massiques. Enfin, il permet la visualisation de la réponse du capteur et de la concentration en gaz en fonction du temps grâce à une procédure qui gère l'interface graphique.

Les concentrations des gaz dans les bouteilles sont de 5% en volume pour le NO<sub>2</sub> et 7% en volume pour le NO et le CO. La dilution dans le mélangeur en amont de la cellule de mesure s'effectue à partir d'un débit d'air fixé à environ 140 l/h. Les débitmètres massiques de réglage des débits en polluants sont au maximum de 1 l/h (CO) ou 5 l/h (CO, NO et NO<sub>2</sub>). Les concentrations maximales et minimales qu'on peut injecter dans la cellule sont :

☛ maximum (100% de la dynamique des débitmètres massiques) :

2000 ppm et 500 ppm pour le CO

2000 ppm pour le NO

1500 ppm pour le NO<sub>2</sub>

☛ minimum (10% de la dynamique) :

250 ppm et 50 ppm pour le CO

250 ppm pour le NO

180 ppm pour le NO<sub>2</sub>.

Enfin, le débit nominal du passage du mélange gazeux dans la cellule est d'environ 20l/h.

## IV.2 Activités catalytiques

---

Cette partie concerne l'étude de nos mélanges gazeux en fonction de différents critères tels que la température et la concentration en gaz mais aussi selon différentes configurations d'essais. Après une étude thermodynamique nous allons mesurer les taux de conversion des gaz étudiés après passage dans la cellule de mesure et évaluer les propriétés catalytiques des différents constituants de notre structure. Enfin nous comparerons ces résultats avec les réponses électriques mesurées aux bornes de notre dispositif lorsqu'on le soumet aux mêmes conditions du point de vue de la phase gazeuse.

### IV.2.1 Etude du monoxyde de carbone

---

L'enthalpie libre standard de la réaction d'oxydation du CO en CO<sub>2</sub> est :

$$\Delta G^\circ \text{ (J/mol)} = -283160 + 87,145 T \text{ (K)}$$

Comme cette valeur est négative dans tout le domaine de température étudié (entre 0 et 650°C), la réaction d'oxydation du CO en CO<sub>2</sub> est thermodynamiquement possible. En système dynamique le taux de transformation va dépendre de la cinétique de la réaction et donc des éléments catalytiques présents dans le réacteur ou sur le dispositif de détection.

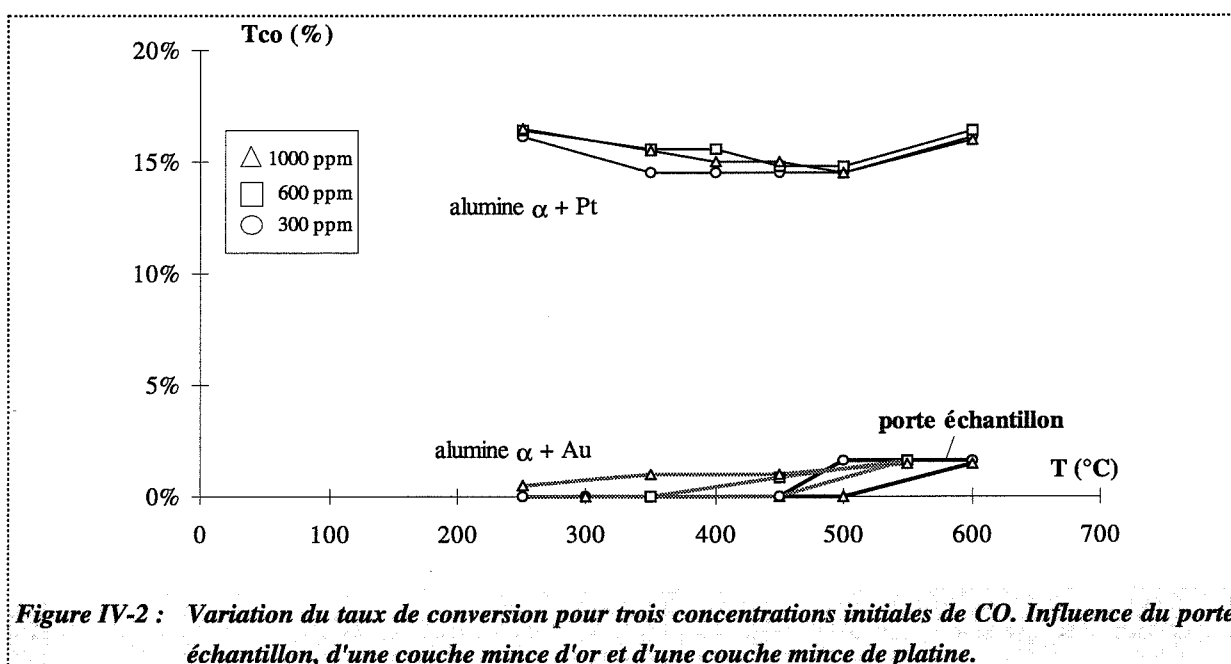
Nous avons donc étudié la conversion du CO en CO<sub>2</sub> dans notre cellule en fonction de la température, pour trois concentrations initiales fixées de CO dans l'air : soit 300 ppm, 600ppm et 1000 ppm. Pour cela, nous avons mesuré à l'entrée et à la sortie de la cellule de mesure, la valeur des concentrations de CO données par l'analyseur infrarouge.

On définit le taux de conversion comme étant le rapport entre la quantité de CO<sub>2</sub> formée sur le CO introduit :

$$T(\%) = \frac{P_{\text{CO sortie}} - P_{\text{CO entrée}}}{P_{\text{CO entrée}}} = \frac{P_{\text{CO}_2 \text{ sortie}}}{P_{\text{CO entrée}}}$$

La figure IV-2 reporte le taux de conversion de CO, en fonction de la température, dans trois configurations :

- ☛ la cellule contient uniquement le porte-échantillon en alumine- $\alpha$ ,
- ☛ la cellule contient le porte-échantillon ainsi qu'une couche mince d'or déposée par pulvérisation sur un échantillon d'alumine- $\alpha$ ,
- ☛ la cellule contient le porte-échantillon ainsi qu'une couche mince de platine déposée par pulvérisation sur un échantillon d'alumine- $\alpha$ .



Sur la base de ces résultats on peut constater que le réacteur est sans effet jusqu'à 600°C. Quelques essais montrent que ce taux atteint 3% à 650°C et 28% à 700°C. Ce résultat nous permet de ne pas prendre en compte la part de transformation due à la cellule jusqu'à 600°C.

Les résultats concernant les essais en présence d'une couche mince de platine confirment le pouvoir catalytique de ce métal avec des taux de transformation d'environ 16%. L'or en revanche n'a pas cette propriété puisque les valeurs atteignent à peine 1%. Des essais préliminaires ont montré qu'une diminution du débit des gaz entraîne une augmentation du taux de transformation en présence de platine (38% pour un débit de 3 l/h au lieu de 16% à 20 l/h) mais reste sans effet en présence de l'or.

La seconde série de mesures, effectuée sur des pastilles frittées d'alumine- $\beta$  traitées ou non traitées au  $\text{SO}_2$ , sont résumés sur les figures IV-3 et IV-4. Dans chaque cas, nous comparerons ces résultats avec les réponses électriques mesurées aux bornes de notre dispositif soumis aux mêmes conditions du point de vue de la phase gazeuse, à savoir trois concentrations de CO dans l'air : 300 ppm, 600 ppm et 1000 ppm.

les graphiques IV-3.a et IV-3.a correspondent aux taux de conversion mesurés en fonction de la température et les graphiques IV-3.b et IV-4.b présentent les f.e.m. enregistrées sous air et sous CO.

On observe, sur la figure IV-3.a (page 86), que l'alumine- $\beta$  non traitée au  $\text{SO}_2$  se comporte comme un catalyseur à partir de  $450^\circ\text{C}$  et présente un taux de conversion de CO en  $\text{CO}_2$  qui augmente de façon croissante pour atteindre une dizaine de % vers  $600^\circ\text{C}$ . L'effet "support" n'est donc pas négligeable puisque ce phénomène se répercute sur les taux de conversion mesurés pour l'or et le platine vers les hautes températures. En effet, le taux de conversion de la couche mince d'or a une valeur comprise entre 7 et 10% dès  $450^\circ\text{C}$  et, dans le cas du platine, ces valeurs sont comprises entre 16 et 22% à basse température et atteignent 25% à  $600^\circ\text{C}$ . Les allures des courbes de réponses électriques (figure IV-3.b) du matériau non traité au  $\text{SO}_2$  montrent que la sensibilité est maximale à basse température et diminue ensuite de façon constante en augmentant la température.

Sur la figure IV-4.a (page 87) on voit que l'alumine- $\beta$  traité au  $\text{SO}_2$  seul ne présente plus de capacité à convertir le CO en  $\text{CO}_2$ . En effet, le taux de conversion de CO en  $\text{CO}_2$  est relativement constant dans tout le domaine de température étudié et sa valeur oscille autour de 4% et 5%. Les résultats des taux de conversion des couches minces d'or et de platine montrent les pouvoirs catalytiques de deux métaux sont sensiblement constants. Celui du platine supporté par de l'alumine- $\beta$  traité au  $\text{SO}_2$  a presque doublé (environ 35%) par rapport à l'alumine- $\beta$  non traité au  $\text{SO}_2$  et celui de l'or est devenu très faible puisqu'on le distingue à peine de celui de l'alumine- $\beta$ . Sur la figure IV-4.b, on retrouve les mêmes types de réponses électriques obtenues sous CO avec le matériau fritté et traité au  $\text{SO}_2$  telles qu'elles sont présentées dans le chapitre précédent.

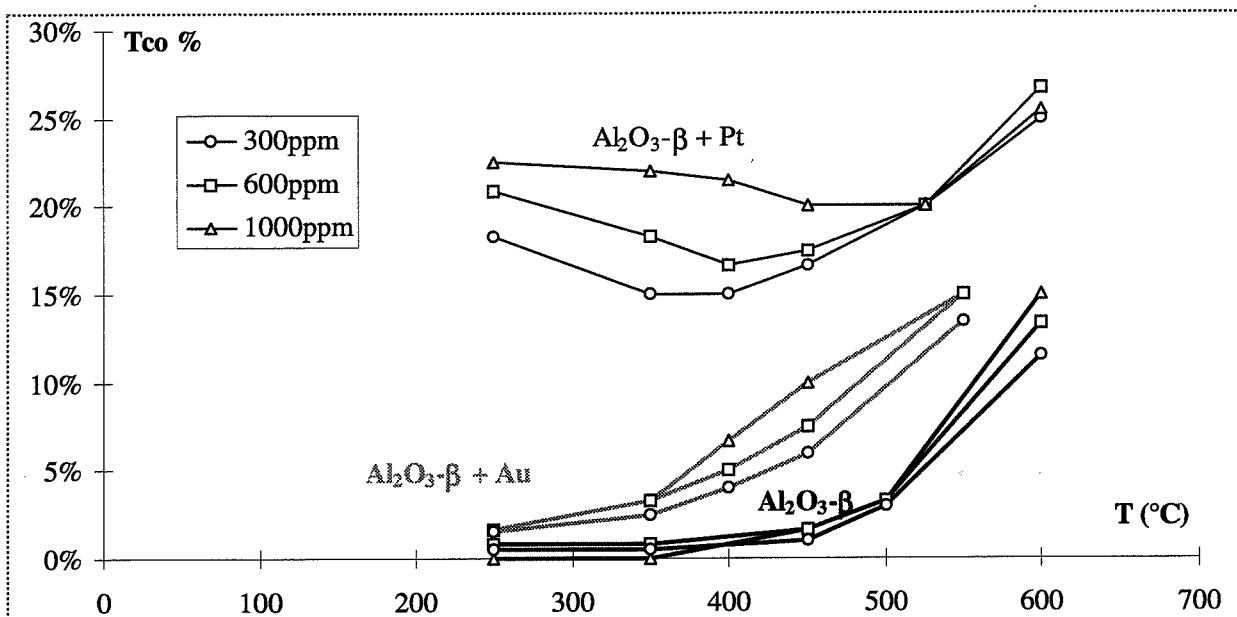


Figure IV-3.a : Taux de conversion des 3 échantillons pour 3 pressions partielles initiales de CO.  
Cas du matériau fritté et non traité  $\text{SO}_2$ .

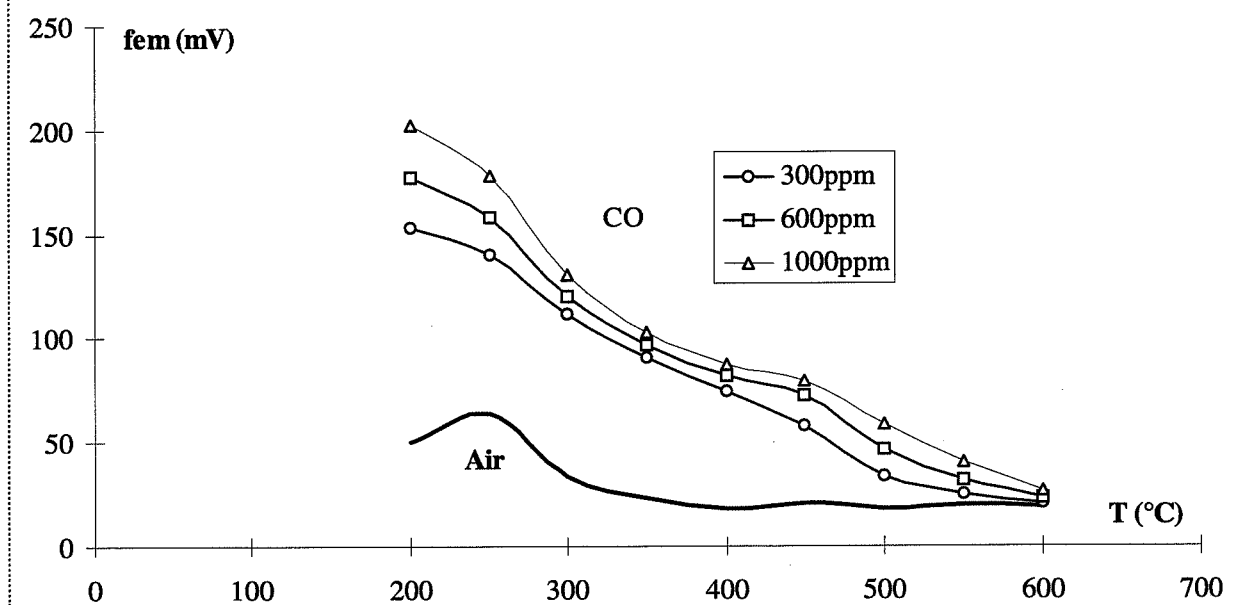


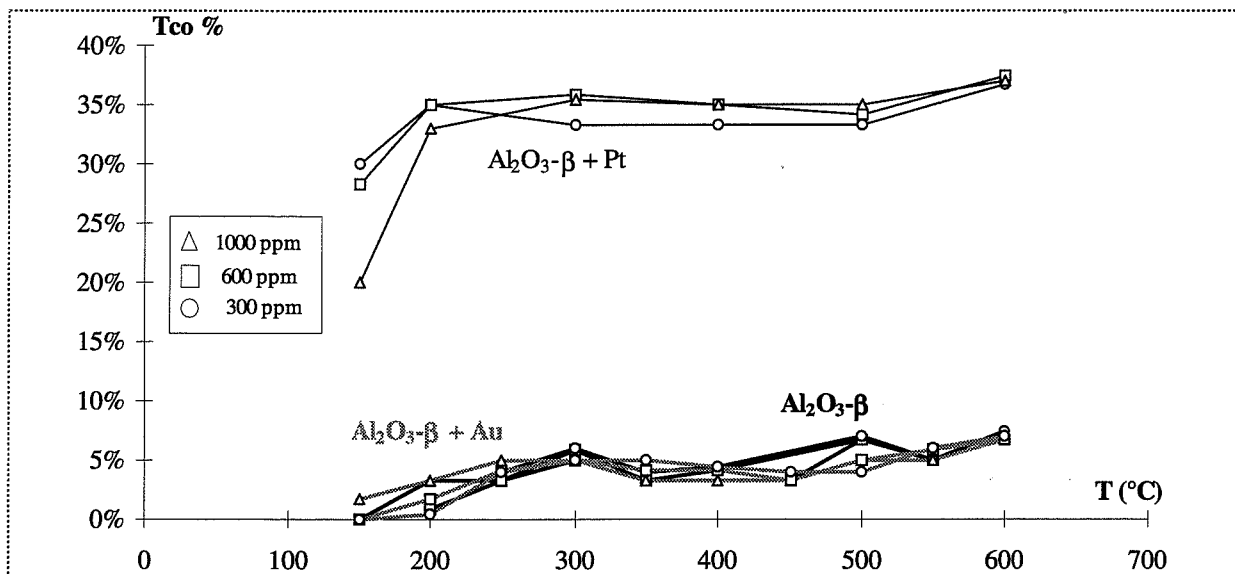
Figure IV-3.b : Réponses électriques sous air et sous CO. Cas du matériau fritté et non traité  $\text{SO}_2$ .

Pour les mesures d'activités catalytiques, les trois configurations utilisées sont les suivantes :

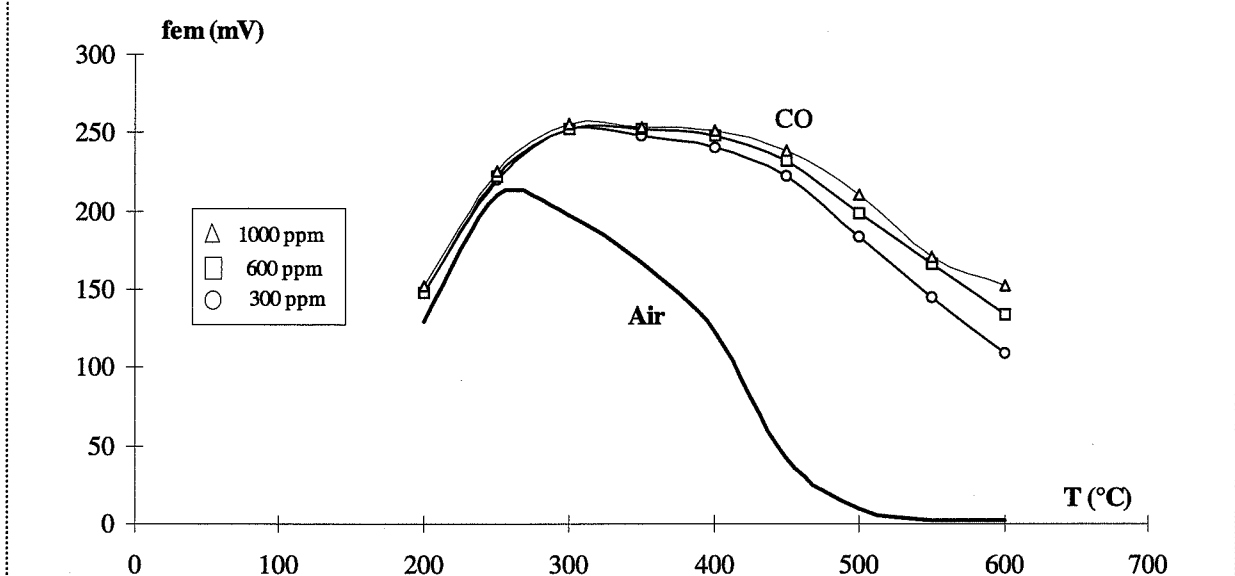
- ☛  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\beta$  : matériau seul,
- ☛  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\beta + \text{Au}$  : matériau + couche mince d'or,
- ☛  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\beta + \text{Pt}$  : matériau + couche mince de platine.

Pour la mesure de la f.e.m. la cellule est la suivante :

- ☛  $\text{Pt} // \text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\beta // \text{Au}$



**Figure IV-4.a : Taux de conversion des 3 échantillons pour 3 pressions partielles initiales de CO.**  
**Cas du matériau fritté et traité  $\text{SO}_2$ .**



**Figure IV-4.b : Réponses électriques sous air et sous CO. Cas du matériau fritté et traité  $\text{SO}_2$ .**

Pour les mesures d'activités catalytiques, les trois configurations utilisées sont les suivantes :

- ☛  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\beta$  : matériau traité  $\text{SO}_2$  seul,
- ☛  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\beta + \text{Au}$  : matériau traité  $\text{SO}_2$  + couche mince d'or,
- ☛  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\beta + \text{Pt}$  : matériau traité  $\text{SO}_2$  + couche mince de platine.

Pour la mesure de la f.e.m. la cellule est la suivante :

**Pt //  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\beta$  traité  $\text{SO}_2$  // Au**

Les figures IV-5.a et IV-5.b comparent la différence des activités catalytiques de l'or et du platine avec l'amplitude du signal obtenue sous CO (respectivement matériau non traité SO<sub>2</sub> et traité SO<sub>2</sub>). Les courbes des figures sont calculées de la façon suivante :

$$\Delta V \text{ (sensibilité)} = (\text{valeur des f.e.m. obtenues sous CO}) - (\text{valeurs des f.e.m. sous air})$$

$$\text{Taux de conversion Platine - Or} =$$

$$(\text{Taux de conversion Al}_2\text{O}_3\text{-}\beta + \text{Pt}) - (\text{Taux de conversion Al}_2\text{O}_3\text{-}\beta + \text{Au})$$

La figure IV-5.a montre que, dans le cas du matériau non traité au SO<sub>2</sub>, la différence du taux de conversion entre l'or et le platine varie de la même façon que la sensibilité du capteur au CO. Les courbes diminuent de façon monotone en fonction de la température.

Sur la figure IV-5.b on voit que le traitement au SO<sub>2</sub> a modifié les propriétés catalytiques du matériau sensible et des électrodes. Il paraît maintenant difficile d'effectuer une corrélation entre la sensibilité du matériau à l'action du CO et la différence des taux de conversion entre l'or et la platine. En effet, on constate que cette différence reste constante dans tout le domaine de température alors que la sensibilité est très variable en fonction de la température et passe par un maximum.

A partir de ces résultats, il semble que la catalyse de la réaction d'adsorption de l'oxygène à la surface des métaux doit être prise en compte si on veut essayer de comprendre les mécanismes d'oxydation du CO en CO<sub>2</sub>. La sensibilité du matériau traité au SO<sub>2</sub> à l'action de l'air nous conforte dans cette voie.

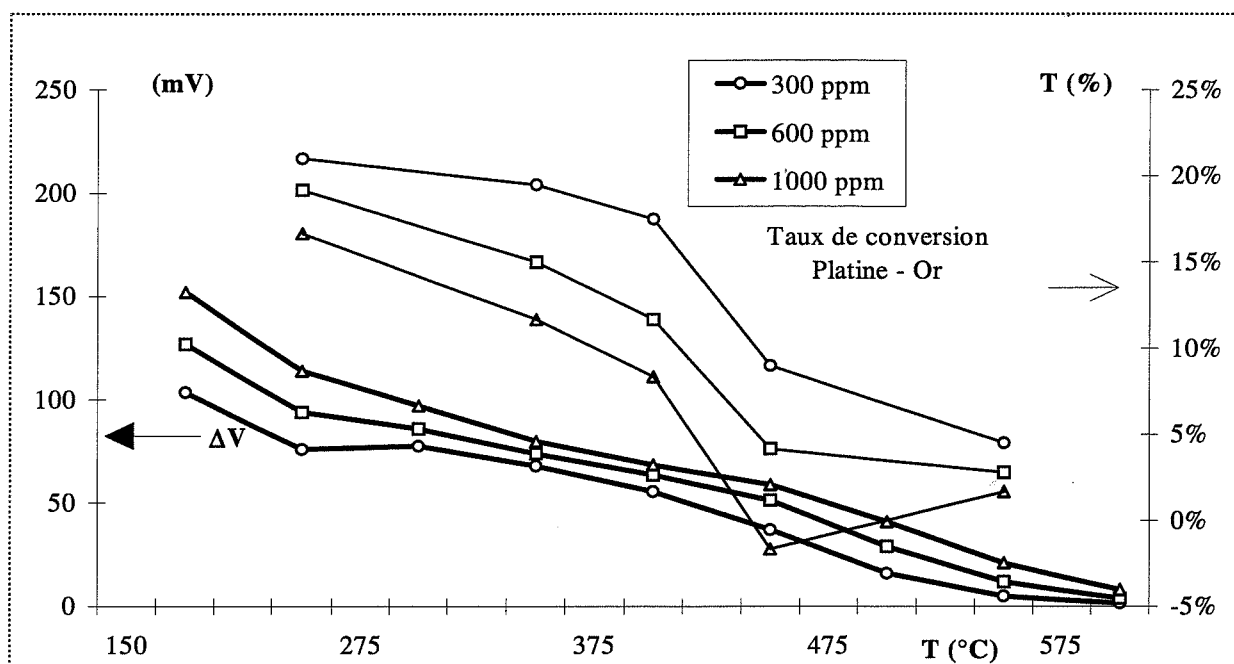


figure IV-5.a : Comparaison de la sensibilité du capteur au CO avec la différence des taux de conversion de l'or et du platine Cas du matériau fritté et non traité  $\text{SO}_2$ .

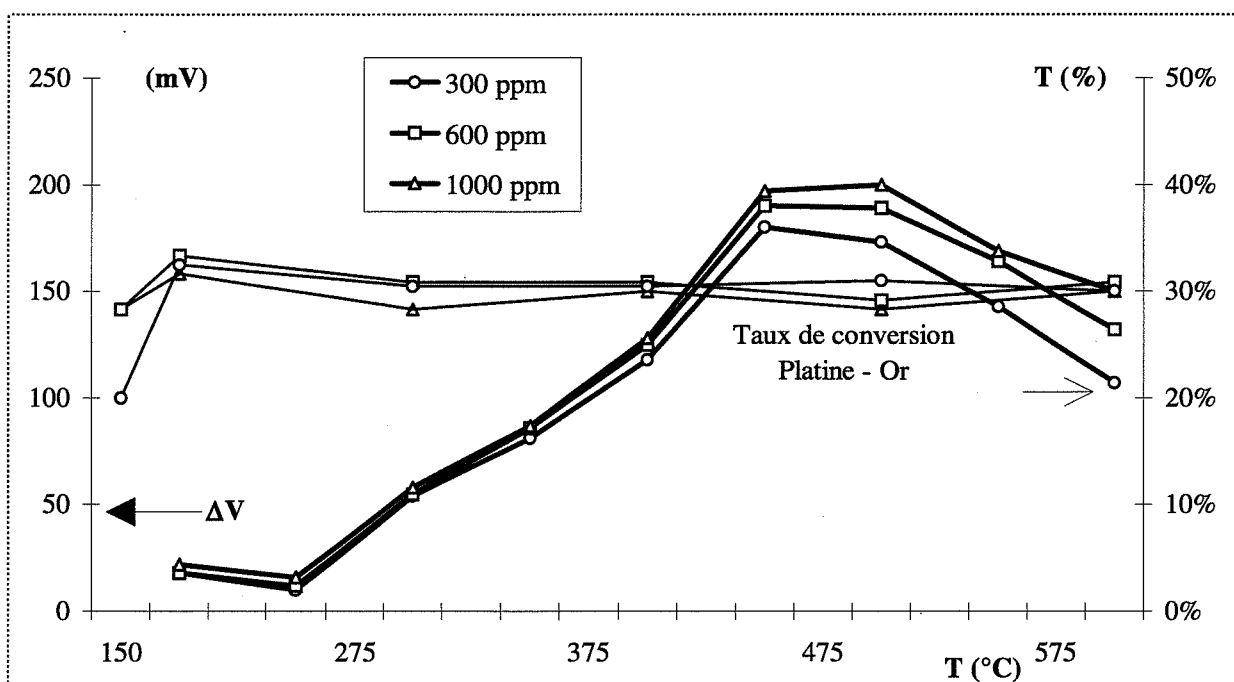


figure IV-5.b : Comparaison de la sensibilité du capteur au CO avec la différence des taux de conversion de l'or et du platine Cas du matériau fritté et traité  $\text{SO}_2$ .



## IV.2.2 Etude des Oxydes d'azote

### ☛ Rappels sur les Oxydes d'azote

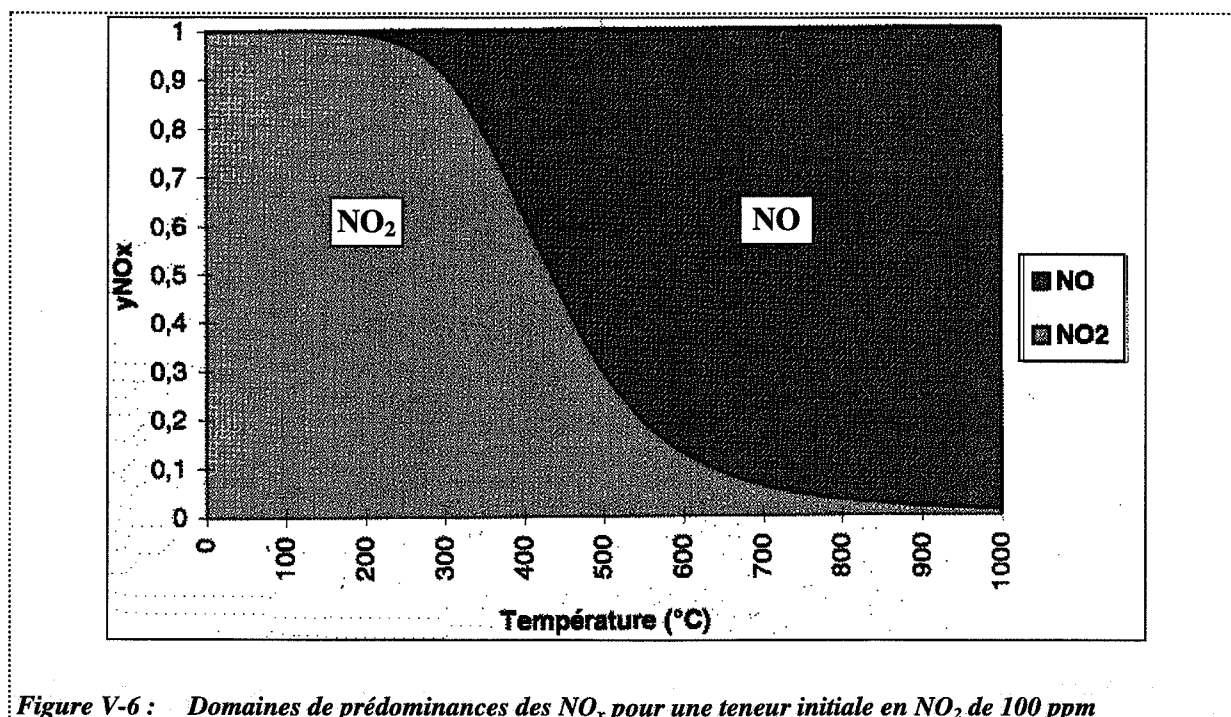
L'enthalpie libre standard de la réaction  $\text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2$

s'exprime par  $\Delta G^\circ \text{ (J/mol)} = -58241 + 76.378 T \text{ (K)}$

$\Delta G^\circ$  est négatif à basse température, passe par zéro pour une température de 489°C et devient positif lorsqu'on augmente la température. On favorise ainsi la formation de  $\text{NO}_2$  à basse température et celle de  $\text{NO}$  à haute température.

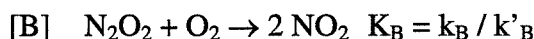
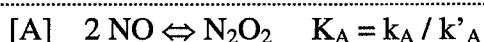
Nous rappellerons dans cette étude les points essentiels concernant les aspects thermodynamiques et cinétiques de cette réaction qui a fait l'objet de nombreuses études et d'un travail interne réalisée par E. Leblanc en 1997 au laboratoire de l'Ecole des Mines [51,52].

Du point de vue thermodynamique, E. Leblanc a calculé les domaines de prédominance des deux espèces en fonction de la température. La figure V-6 présente ces résultats. L'axe des ordonnées correspond aux fractions molaires partielles des espèces  $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$ .



La courbe d'équilibre montre que le  $\text{NO}_2$  peut être considéré comme stable à température ambiante en présence d'oxygène. Cependant, la valeur de la constante d'équilibre à basse température ( $K_{200^\circ\text{C}} = 277$  et  $K_{300^\circ\text{C}} = 21$ ) implique que la concentration en  $\text{NO}$  n'est pas négligeable dès  $200^\circ\text{C}$ . Nous verrons que ceci est important pour l'interprétation des réponses électriques obtenues sous  $\text{NO}_2$ . Par contre le  $\text{NO}$  n'est pas stable à température ambiante et au contact de l'oxygène. Cette réaction d'oxydation de  $\text{NO}$  en  $\text{NO}_2$  est quasi instantanée à température ambiante. Toutefois, et ceci constitue la particularité de cette réaction, la cinétique de l'oxydation de  $\text{NO}$  en  $\text{NO}_2$  varie en sens inverse de la température. On explique cette propriété par le fait que cette réaction n'est pas considérée comme une étape élémentaire mais que la formation d'espèces intermédiaires ( $\text{N}_2\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  ...) intervient dans le mécanisme d'oxydation.

Dans l'hypothèse la plus simple, on considère deux réactions :



La première est considérée comme très rapide et la seconde possède une énergie d'activation nulle. L'expression de la vitesse de formation de  $\text{NO}_2$ , dans le cas où  $[\text{A}]$  est supposée à l'équilibre, donne :

$$v = \frac{dP_{\text{NO}_2}}{dt} = K_A k_B P_{\text{NO}}^2 P_{\text{O}_2}$$

qui est du troisième ordre par rapport aux pressions partielles, avec :

- ☛  $K_A$  : constante d'équilibre qui diminue avec la température ( $\Delta H < 0$ ),
- ☛  $k_B$  : constante cinétique indépendante de la température (énergie d'activation nulle).

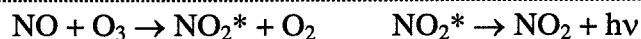
Le produit des deux constantes varie donc en sens inverse de la température.

Cette étude nous apporte donc deux informations distinctes quant au comportement des  $\text{NO}_x$  :

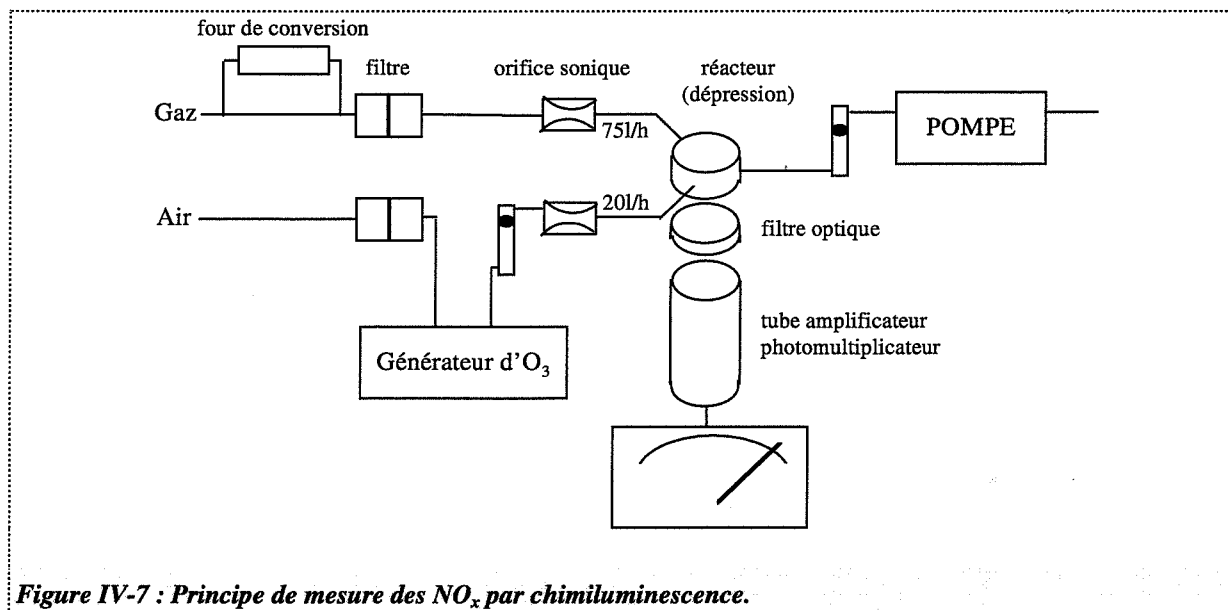
- ✎ Dans le cas de leur dilution et de leur transport, on se préoccupera essentiellement au NO qui est très instable au contact de l'air à température ambiante et qui engendre ainsi une pression partielle de  $\text{NO}_2$  dans le mélange. Ceci a motivé l'emploi de débits élevés pour les essais réalisés sous  $\text{NO}_x$ .
- ✎ En présence de catalyseurs ou lors de mesures de réponses électriques, on prendra en compte le fait que dès  $200^\circ\text{C}$ , une part du  $\text{NO}_2$  va se transformer en NO.

☛ **Principe de mesure des  $\text{NO}_x$  (figure IV-7) : analyse par chimiluminescence**

La réaction de luminescence est la suivante :



Le NO, au contact de l'ozone, engendre la formation d'un  $\text{NO}_2$  activé qui, au cours de l'étape de désactivation, libère un photon. Le photon est ensuite recueilli sur un photomultiplicateur qui permet la mesure de la concentration en NO. La mesure de  $\text{NO}_2$  s'effectue en transformant, en amont de l'analyseur (figure IV-7), les molécules de  $\text{NO}_2$  en NO par passage à travers un four de conversion à base de Molybdène. L'appareil fournit dans ce cas une mesure de la quantité totale  $\text{NO} + \text{NO}_2$  (soit  $\text{NO}_x$ ), la concentration en  $\text{NO}_2$  s'obtient alors en soustrayant la concentration en NO du mélange. Le choix de ce type de mesure est dû au fait que le  $\text{NO}_2$  n'est mesurable par spectrométrie infrarouge qu'au moyen d'un logiciel de calcul par Transformée de Fourier.



Dans nos conditions cette mesure peut paraître quelque peu erronée car, malgré l'utilisation de grands débits, on ne peut éviter l'oxydation d'une partie du NO au contact de l'air. De plus, une seconde erreur de mesure est apportée par la deuxième dilution qui permet de fournir un échantillon dont la concentration en  $\text{NO}_x$  entre dans la gamme de mesure de l'analyseur.

#### IV.2.2.1 Activités catalytiques en présence de $\text{NO}_2$

Nous présentons dans un premier temps les résultats sous  $\text{NO}_2$  car cette espèce est stable à température ambiante. Nous avons confirmé ce point en mesurant une concentration nulle en NO, que ce soit en entrée ou en sortie de cellule à température ambiante et cela quelle que soit la concentration de  $\text{NO}_2$  dans l'air.

Les courbes des figures IV-8 correspondent aux activités catalytiques mesurées en fonction du débit dans les quatre configurations suivantes :

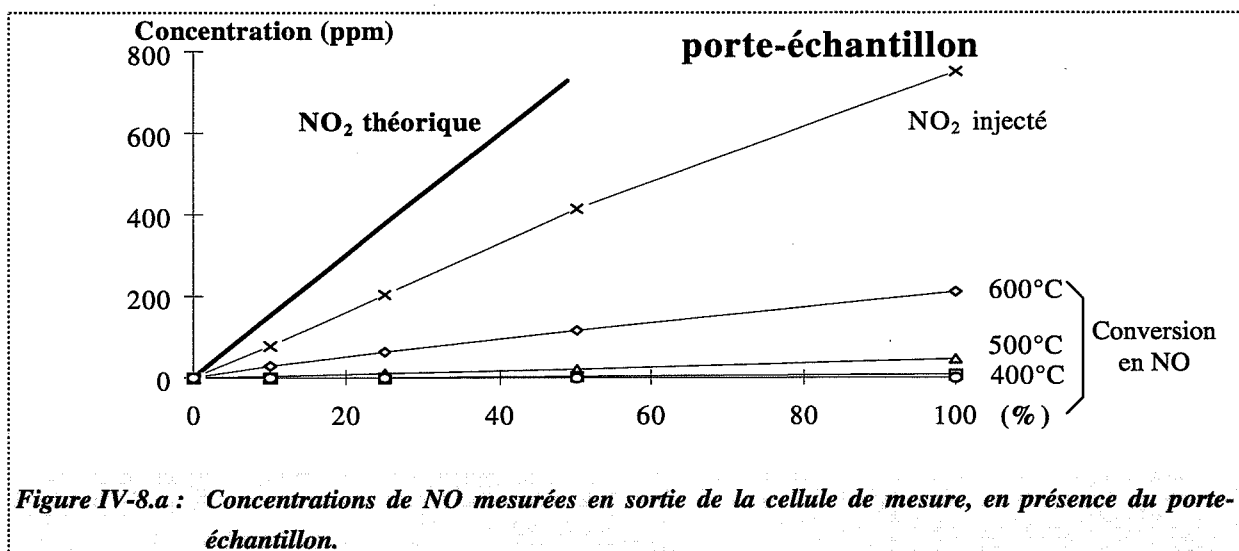
- ☛ IV-8.a : le porte-échantillon seul,
- ☛ IV-8.b : le porte-échantillon avec une pastille d'alumine- $\beta$  traitée  $\text{SO}_2$ ,
- ☛ IV-8.c : le porte-échantillon avec une couche mince d'or déposée sur une pastille d'alumine- $\beta$  traitée au  $\text{SO}_2$ ,

- IV-8.d : le porte-échantillon avec une couche mince de platine déposée sur une pastille d'alumine- $\beta$  traitée  $\text{SO}_2$ .

L'axe des abscisses représente le réglage du débit (en %) qui contrôle la dilution à partir de la bouteille mère. Un calcul effectué à partir des facteurs de dilution donnés par les débitmètres massiques permet de relier le débit aux concentrations théoriques de  $\text{NO}_2$  dans l'air : 10% = 150 ppm, 25% = 375 ppm, 50% = 750 ppm et 100% = 1500 ppm. L'axe des ordonnées représente les valeurs de concentrations en ppm.

Trois types de courbes sont reportés sur ces graphiques :

- la concentration théorique de  $\text{NO}_2$  injectée dans la cellule,
- la concentration de  $\text{NO}_2$  injectée à l'entrée de la cellule et mesurée effectivement par chimiluminescence. Par exemple sur la figure IV-8.a : quand on injecte 750 ppm de  $\text{NO}_2$  (soit 50%) on ne lit en fait que 400 ppm.
- la part de NO mesuré en sortie de cellule, en fonction de la température du four.



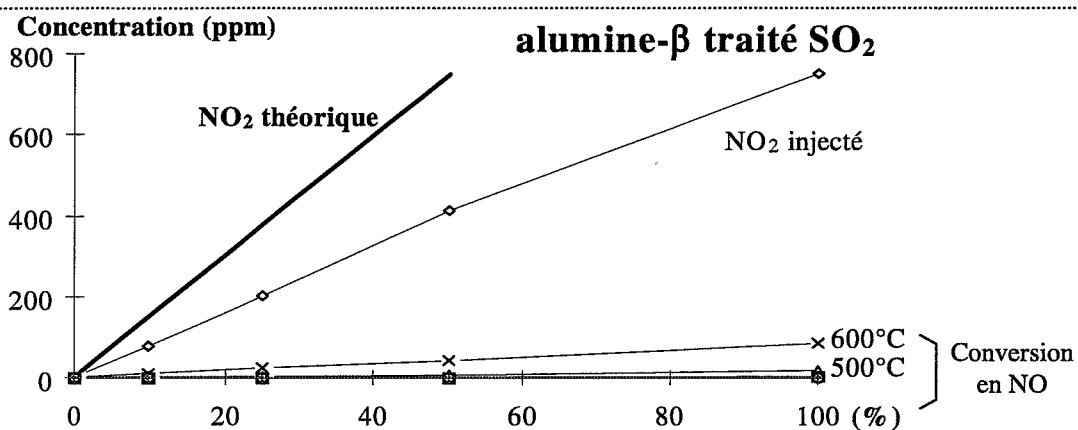


Figure IV-8.b : Concentrations de NO mesurées en sortie de la cellule de mesure, en présence du porte-échantillon et d'une pastille d'alumine- $\beta$  traitée  $\text{SO}_2$

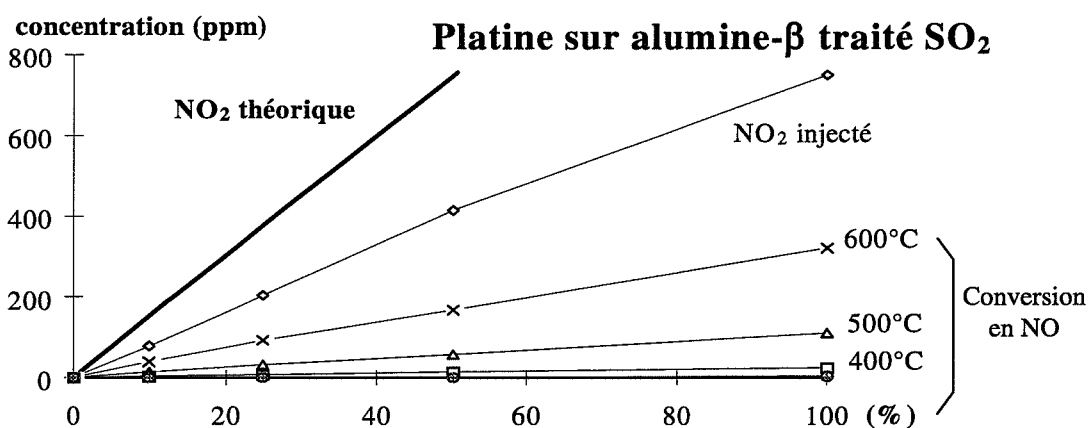


Figure IV-8.c : Concentrations de NO mesurées en sortie de la cellule de mesure, en présence du porte-échantillon et de platine déposé sur une pastille d'alumine- $\beta$  traitée  $\text{SO}_2$ .

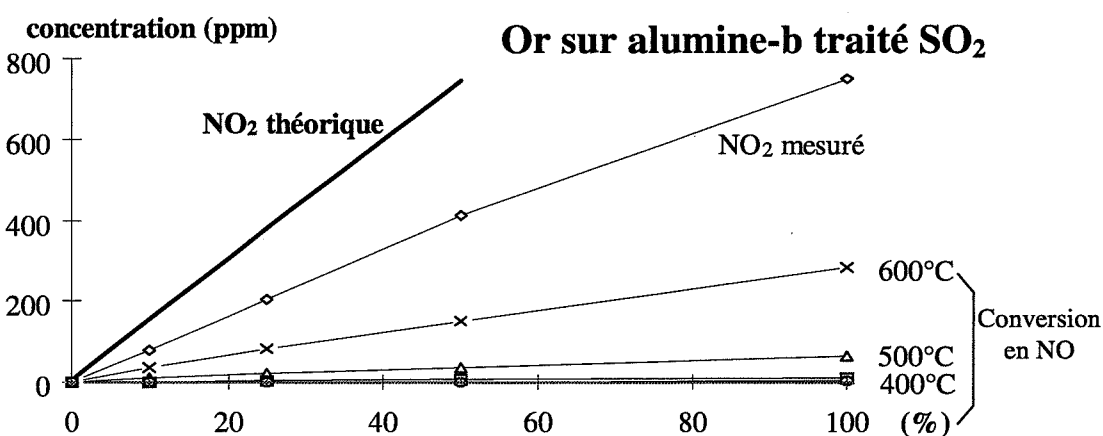
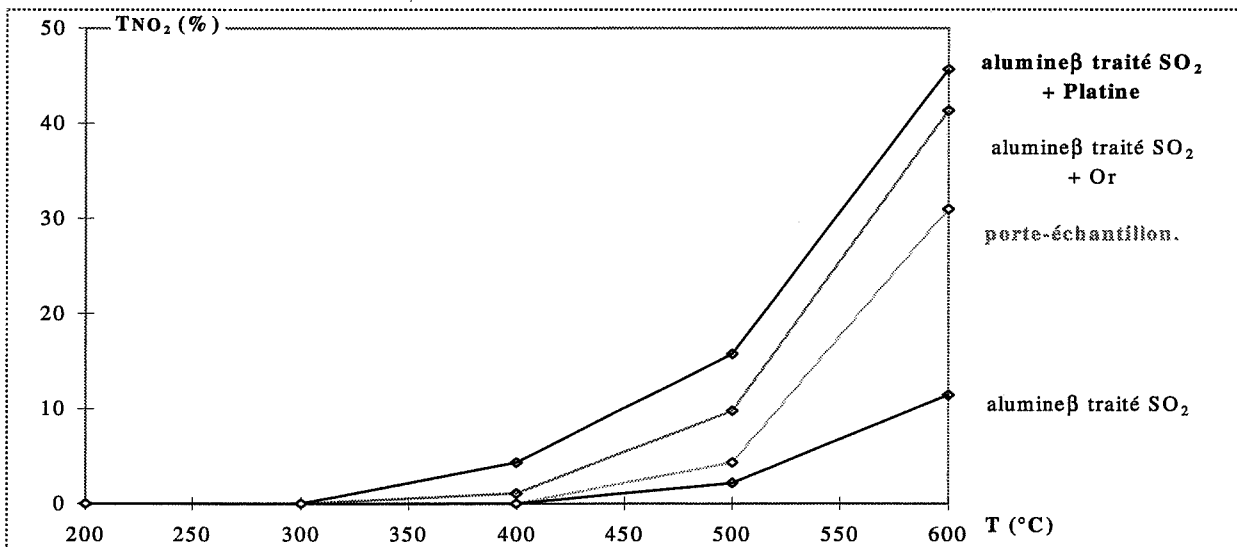


Figure IV-8.c : Concentrations de NO mesurées en sortie de la cellule de mesure, en présence du porte-échantillon et d'une pastille d'alumine- $\beta$  traitée  $\text{SO}_2$  contenant une couche mince d'or,

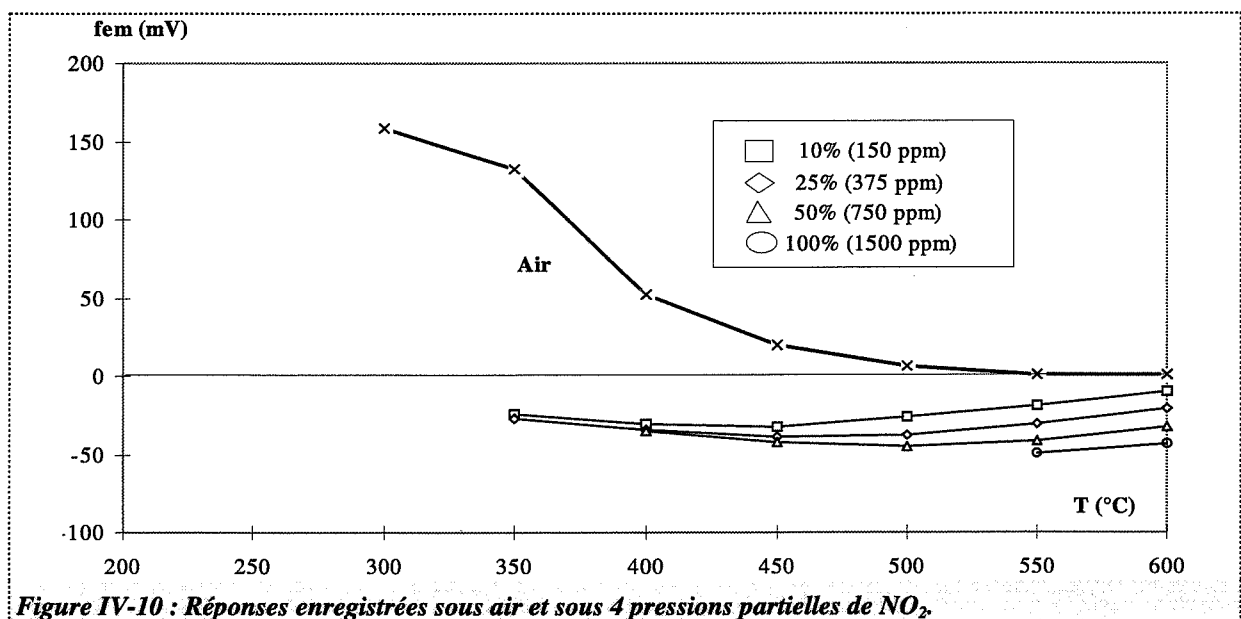
La différence entre les valeurs théoriques et les valeurs mesurées illustrent l'erreur de mesure due à la dilution du mélange avant l'analyseur, au rendement du four de conversion et à l'appareil. Dans toutes les configurations, on voit que la part  $\text{NO}_2$  transformée en  $\text{NO}$  augmente avec la température du four. Elle peut atteindre des valeurs élevées à  $600^\circ\text{C}$ . Pour exploiter au mieux ces résultats, nous avons résumé sur la figure IV-9 les taux de transformation de  $\text{NO}_2$  en  $\text{NO}$  en fonction de la température, dans le cas de mesures effectuées pour une concentration initiale de 375 ppm de  $\text{NO}_2$  dans l'air. Cependant nos constatations restent valables quelles que soient la concentration initiale en  $\text{NO}_2$ .



**Figure IV-9 : Taux de conversion de  $\text{NO}_2$  en  $\text{NO}$ , en fonction de la température pour une concentration initiale de 375 ppm de  $\text{NO}_2$  dans l'air.**

On voit que les taux de conversion augmentent de façon très rapide avec une augmentation de température du four. Sans catalyseurs, la réduction de  $\text{NO}_2$  en  $\text{NO}$  s'effectue à partir de  $400^\circ\text{C}$ . En présence de platine et d'or on constate que cette réaction a lieu dès  $300^\circ\text{C}$ . Ces valeurs peuvent même être très élevées à  $600^\circ\text{C}$  (entre 40 et 50%) et le taux de conversion est supérieur en présence de platine que d'or. Enfin, on notera que ce taux de conversion en présence de l'alumine- $\beta$  traité  $\text{SO}_2$  seul, est très inférieur aux valeurs obtenues en son absence. Ce point demeure pour nous inexpliqué.

Si on observe les réponses électriques mesurées aux bornes d'un capteur testé dans les mêmes conditions (figure IV-10), on s'aperçoit que la sensibilité à l'action de  $\text{NO}_2$  par rapport à l'air est maximale dès  $350^\circ\text{C}$  et décroît avec une augmentation de la température. Ce maximum se situe donc dans la zone où le dispositif est le moins performant en terme de catalyse de la réaction de réduction de  $\text{NO}_2$  en  $\text{NO}$ . Comme pour le  $\text{CO}$  le rapprochement entre ces deux types de courbes n'est pas évident et la notion de sensibilité dépend plus du comportement sous air que du comportement sous  $\text{NO}_2$ . Tout cela confirme à nouveau l'intérêt de connaître l'influence de l'oxygène sur notre dispositif, que ce soit vis à vis des mesures d'activités catalytiques que des réponses électriques.



#### IV.2.2.2 Activités catalytiques en présence de $\text{NO}$

Etant donnée la difficulté d'avoir du  $\text{NO}$  pur à l'entrée de notre système nous avons étudié l'évolution du mélange  $\text{NO}/\text{NO}_2/\text{air}$  qui s'est formé au cours de la dilution du  $\text{NO}$  dans le mélangeur. Pour cela nous avons mesuré de façon systématique la concentration en  $\text{NO}$  et  $\text{NO}_x$  totaux à l'entrée et à la sortie de la cellule de mesure.

L'ensemble des graphiques présentés sur les figures IV-11 nous permettent d'observer la transformation de  $\text{NO}$  en  $\text{NO}_2$  dans la cellule vide en fonction de la concentration injectée de  $\text{NO}$ .



L'axe des abscisses représente le réglage du débit soit : 10% = 200 ppm, 25% = 500 ppm, 50% = 1000 ppm et 100% = 2000 ppm. Les ordonnées correspondent aux valeurs de concentrations en ppm.

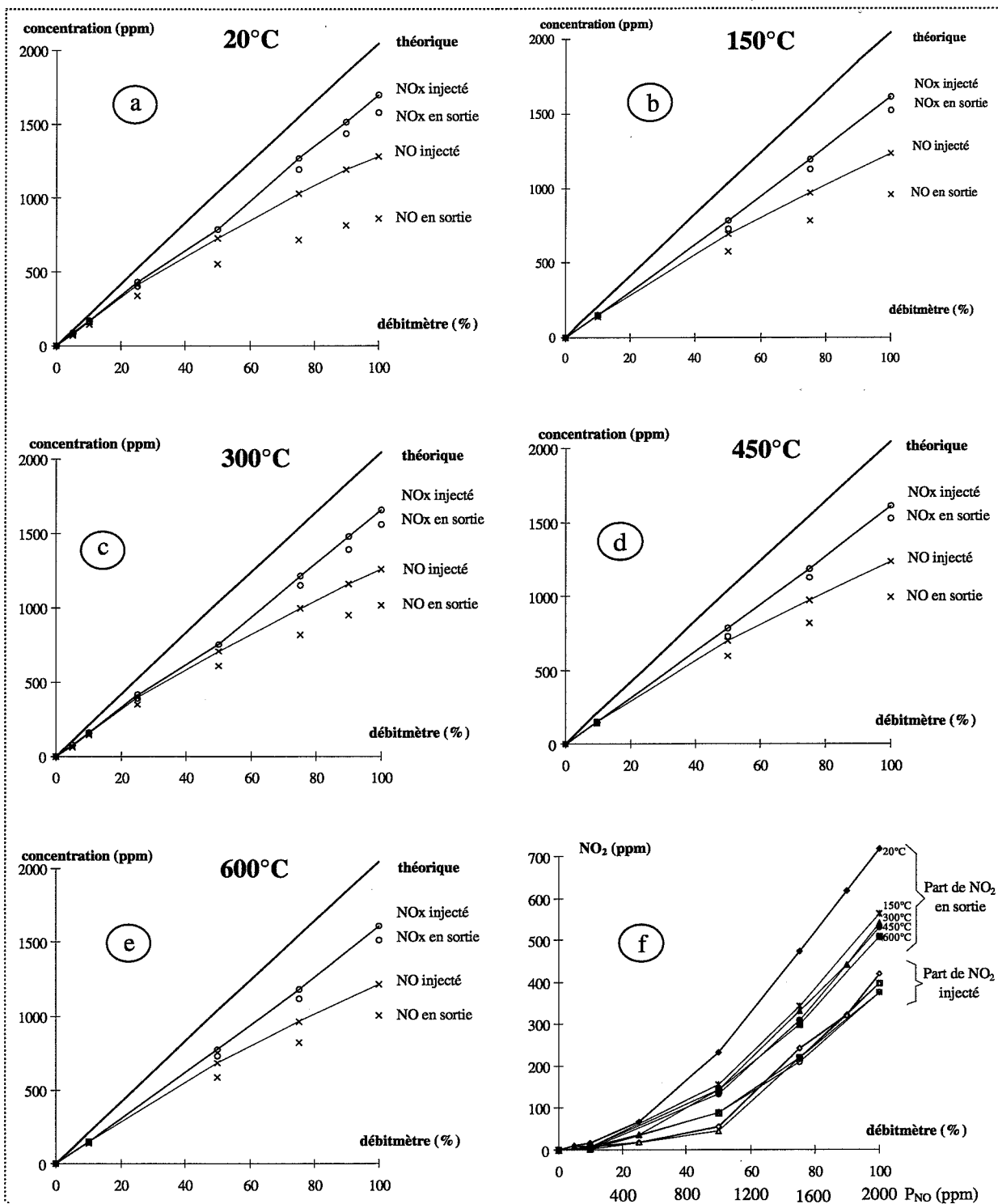
Plusieurs courbes se trouvent sur ces graphiques :

- ☛ la concentration théorique de NO injecté dans la cellule,
- ☛ les concentrations mesurées de NO et des NO<sub>x</sub> totaux (NO + NO<sub>2</sub>) injectés dans la cellule,
- ☛ les concentrations mesurées de NO et des NO<sub>x</sub> totaux (NO + NO<sub>2</sub>) en sortie de la cellule.

La dernière figure (IV-11.f) présente le bilan des concentrations calculées en NO<sub>2</sub> (= NO<sub>x</sub> - NO), présents dans le mélange avant et après le passage dans le four.

Plusieurs remarques peuvent être faites sur ces courbes :

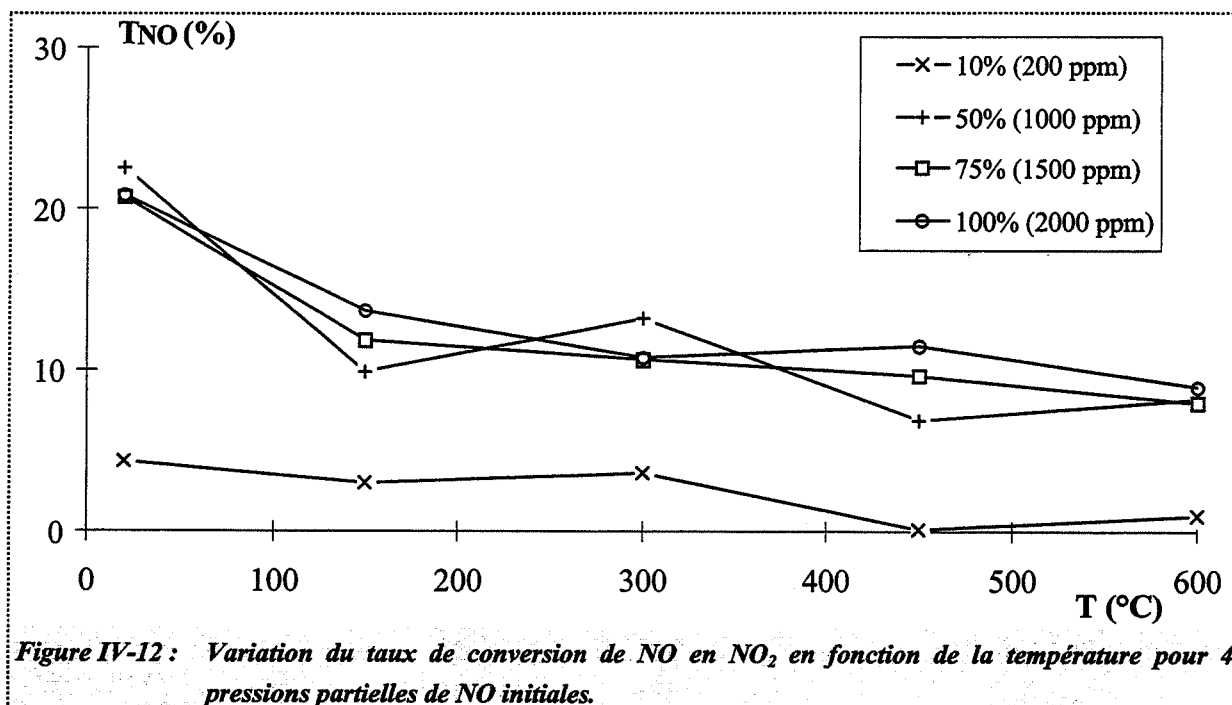
- ☛ La différence entre les NO<sub>x</sub> totaux injectés et ceux mesurés à la sortie de la cellule de mesure donne une évaluation de l'erreur de mesure.
- ☛ Si on observe uniquement le mélange injecté dans la cellule on voit que la part de NO<sub>2</sub> est très faible pour les faibles concentrations en NO (quelques centaines de ppm) mais augmente ensuite pour atteindre environ 400 ppm lorsqu'on injecte 1500 ppm de NO.
- ☛ Le graphique de la figure IV-11.f, qui présente la part de NO<sub>2</sub> (NO<sub>x</sub> totaux - NO) dans le mélange en fonction du réglage du débitmètre pour les cinq températures étudiées, montre que la part de NO<sub>2</sub> en sortie de cellule atteint jusqu'à 700 ppm à 20°C pour le réglage maximal du débitmètre. Une augmentation de la température de la cellule défavorise ainsi la réaction d'oxydation de NO en NO<sub>2</sub>.



**Figures IV-11.a .b .c .d .e :** Concentrations en NO et NO<sub>x</sub> totaux mesurées pour différentes températures du four (20°C, 150°C, 300°C, 450°C et 600°C) en fonction de la concentration initiale de NO injectée dans la cellule.

**Figure IV-11.f :** Bilan des concentrations en NO<sub>2</sub> en entrée et sortie de la cellule.

La figure IV-12 montre, en fonction de la température, que l'évolution du taux de conversion de NO en NO<sub>2</sub> pour 4 pressions partielles de NO diminue quelque soit la concentration initiale en NO injecté dans le mélange.

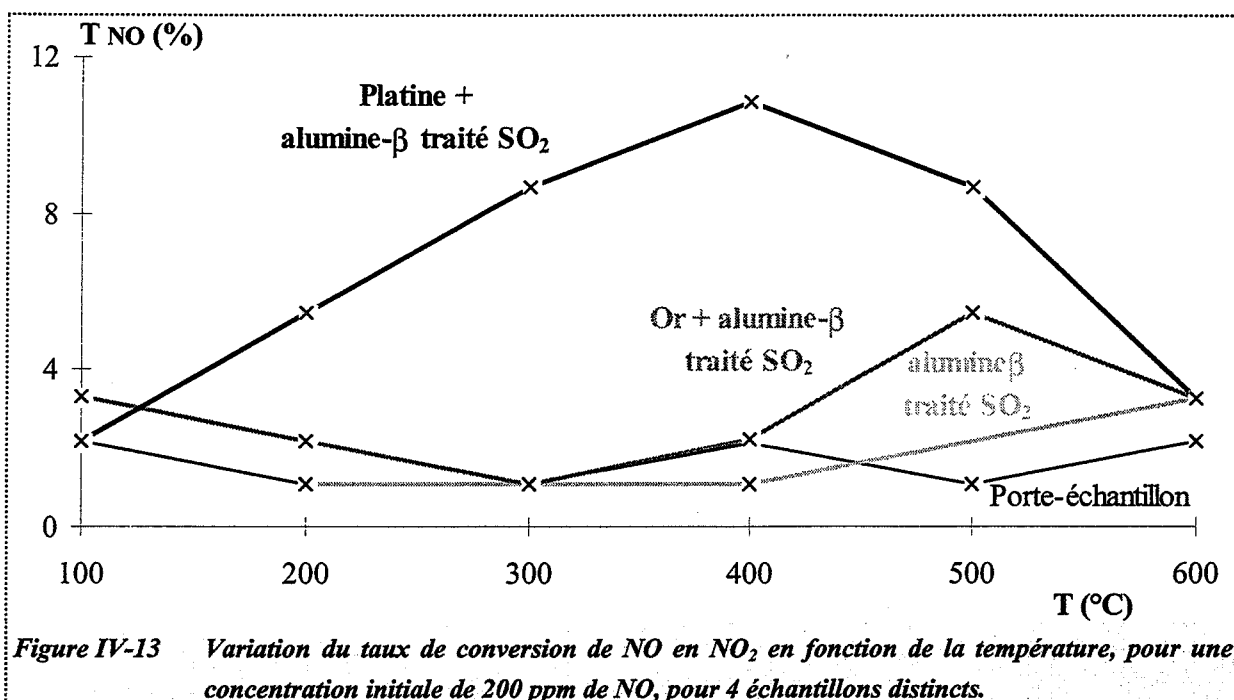


On voit, pour la plus faible concentration de NO, qu'environ 5% du NO est converti en NO<sub>2</sub> après passage du mélange dans la cellule. Ceci confirme que l'utilisation de grands débits n'est pas suffisante pour empêcher l'oxydation d'une part du NO. Ce taux de conversion étant relativement faible, nous avons effectué une série de mesure d'activités catalytiques en présence des quatre échantillons suivants placés dans la cellule, après injection d'une valeur initiale de NO d'environ 200 ppm dans l'air :

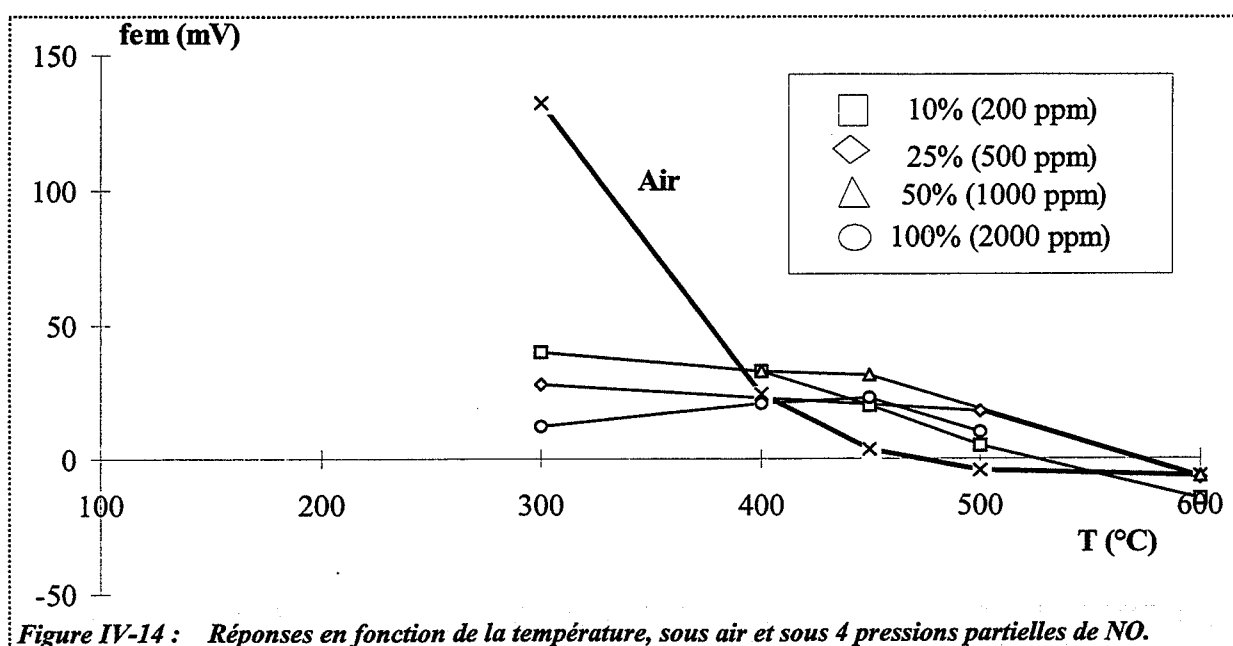
- ☛ porte-échantillon seul,
- ☛ porte-échantillon contenant une pastille d'alumine-β traitée au SO<sub>2</sub>,
- ☛ porte-échantillon contenant une couche mince d'or déposée sur une pastille d'alumine-β traitée au SO<sub>2</sub>,
- ☛ porte-échantillon contenant une couche mince de platine déposée sur une pastille d'alumine-β traitée au SO<sub>2</sub>.

Les résultats de la figure IV-13 montrent que seul le platine se comporte comme un catalyseur. Le taux de conversion atteint 10% vers 400°C. Ensuite, si on augmente la température, on entre dans le domaine de prédominance de NO et ce taux diminue. Le NO

semble capable de s'oxyder plus facilement sur le platine que sur l'or de la même façon que le CO, mais cette réaction est défavorisée par une élévation de la température.



L'observation de la réponse électrique (figure IV-14) montre que la sensibilité du capteur à l'action du NO est négative aux basses températures et devient positive à haute température. Il semble que la forte sensibilité constatée aux basses températures soit due uniquement à la présence des quelques ppm de NO<sub>2</sub> dans le mélange. A haute température cette sensibilité qui n'excède pas quelques dizaines de mV semble être due à la seule présence de NO.



- ☛ Quelque soit le gaz, nous avons vu que l'électrode de platine est la plus active en terme de pouvoir catalytique. Les valeurs des taux de conversion ne suffisent toutefois pas, dans le cas du matériau traité au  $\text{SO}_2$ , à expliquer la réponse électrique observée aux bornes du capteur.
- ☛ Les résultats des réponses électriques nous ont permis de constater que dans le cas d'une réaction d'oxydation ( $\text{CO}$  en  $\text{CO}_2$  et  $\text{NO}$  en  $\text{NO}_2$ ) la variation du signal mesuré aux bornes du capteur est positive. Inversement, dans le cas d'une réduction ( $\text{NO}_2$  en  $\text{NO}$ ) elle est négative. Le cas de  $\text{NO}$  est toutefois à prendre avec précaution puisqu'il faut tenir compte du fait de la présence de  $\text{NO}_2$  dans le mélange.

### **IV.3 Performances électriques à l'action de $\text{CO}$ , $\text{NO}$ et $\text{NO}_2$**

---

Les résultats que nous présentons regroupent l'ensemble des réponses électriques mesurées aux bornes d'une pastille d'alumine- $\beta$  traitée au  $\text{SO}_2$ . Nous avons représenté les enregistrements obtenus en fonction du temps pour trois températures ( $300^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$ ) sur les figures IV-15 et IV-16. Les courbes de réponses aux températures intermédiaires qui ont été effectuées tous les  $50^\circ\text{C}$  se trouvent en Annexe 3.

L'axe des abscisses correspond au temps : une unité = 5 secondes ou 500 unités  $\cong$  40 minutes.

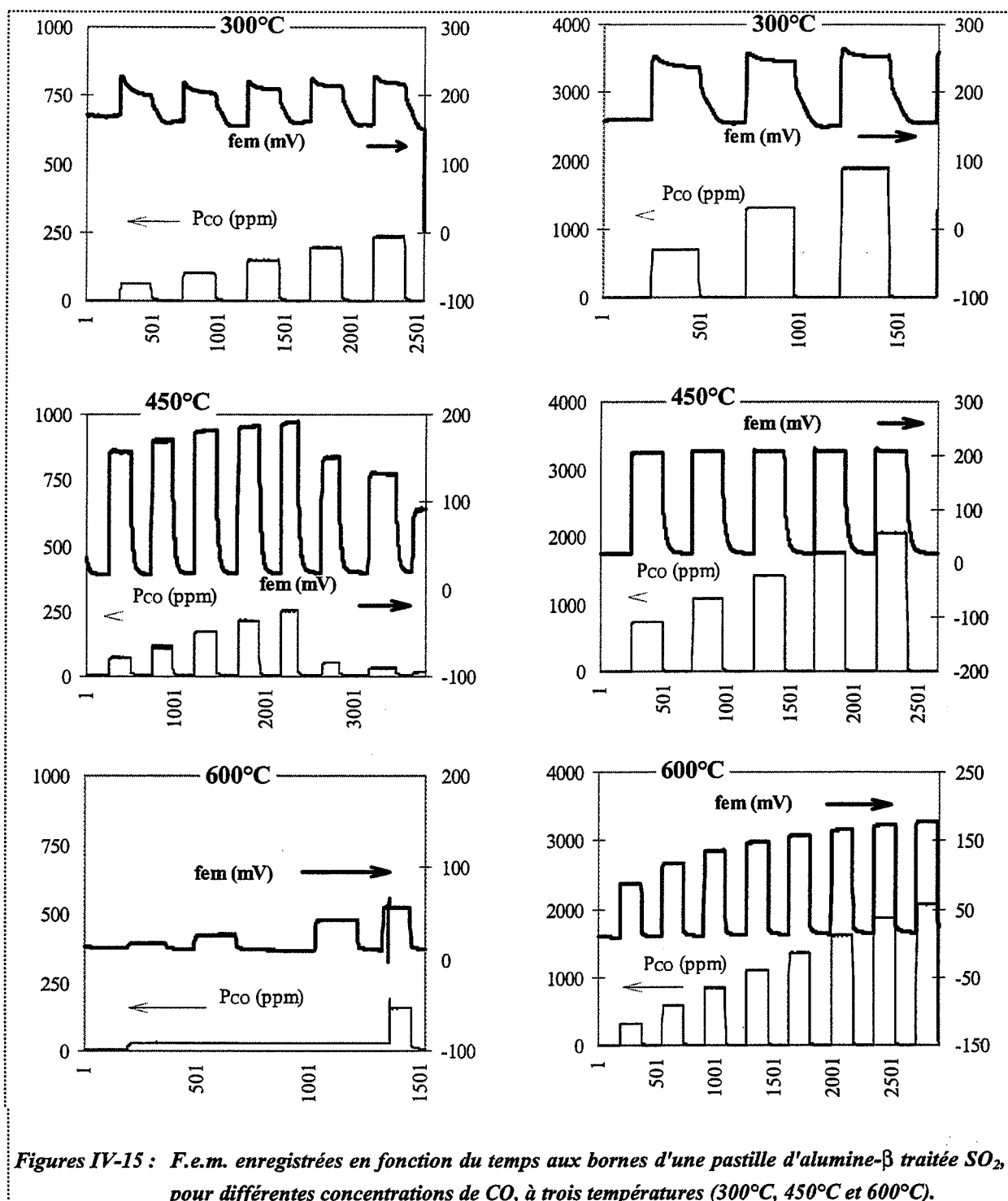
L'axe de gauche des ordonnées correspond à la concentration du gaz injecté (en ppm volumique).

L'axe de droite des ordonnées correspond à la f.e.m. mesurée aux bornes du capteur (en millivolts).

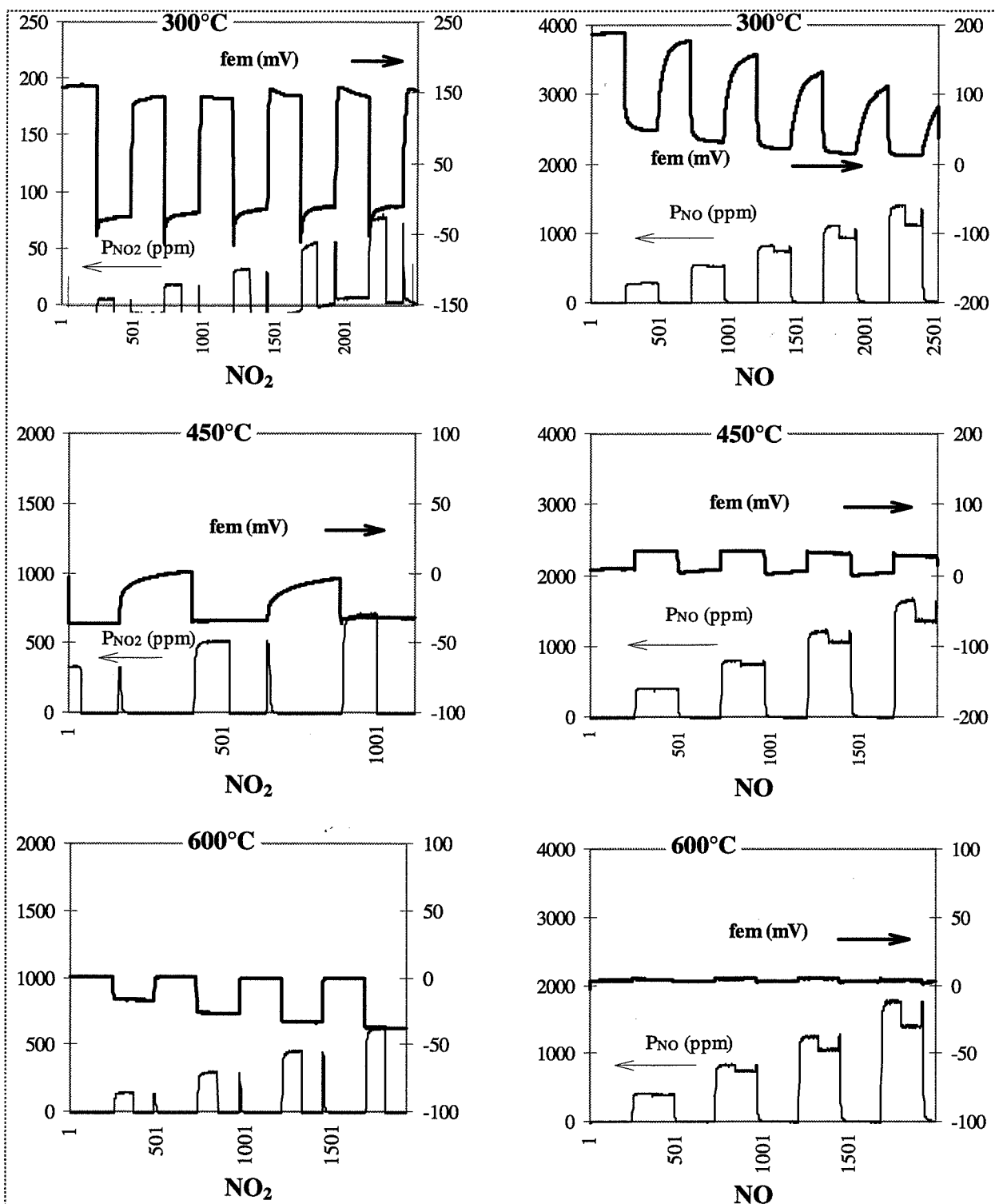
Les courbes de réponses du capteur sont en traits épais alors que celles de l'analyseur de gaz sont en traits fins.

Pour certaines températures, deux séries ont été effectuées dans deux domaines de concentration en gaz différents (0 à 200 ppm et 0 à 2000 ppm) afin d'élargir le champ d'observation représentatif de la dynamique de la réponse du capteur.

Enfin, on notera que les temps de réponses sont écrasés du fait de la forte valeur du débit (> 20 litres/heure) et de l'échelle de temps.

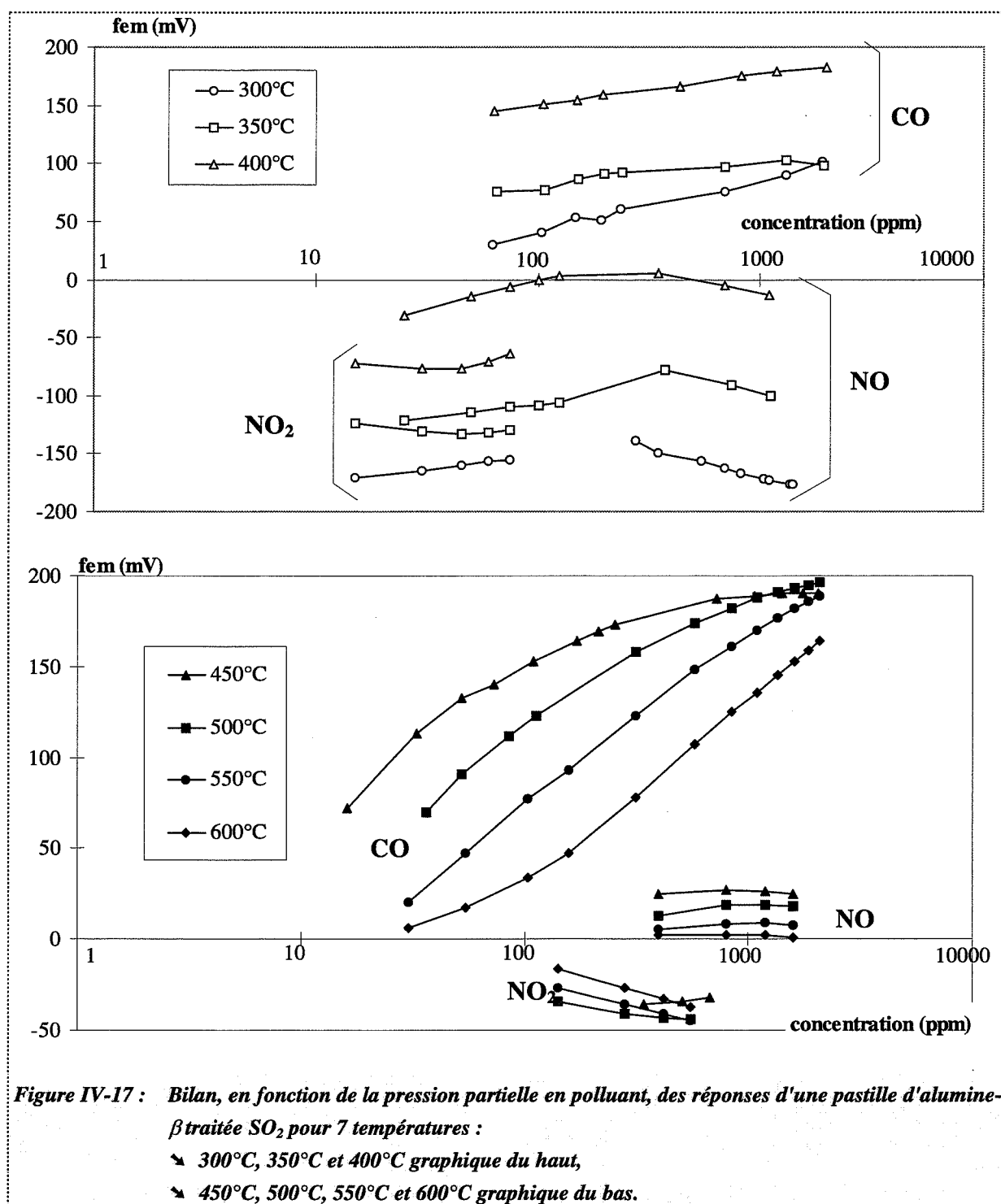


Figures IV-15 : F.e.m. enregistrées en fonction du temps aux bornes d'une pastille d'alumine- $\beta$  traitée  $\text{SO}_2$ , pour différentes concentrations de CO, à trois températures (300°C, 450°C et 600°C).



**Figures IV-16 :** F.e.m. enregistrées en fonction du temps aux bornes d'une pastille d'alumine- $\beta$  traitée  $\text{SO}_2$ , pour différentes concentrations de  $\text{NO}_2$  (gauche) et  $\text{NO}$  (droite), à trois températures (300°C, 450°C et 600°C).

Les graphiques des figures IV-17 permet d'observer le bilan de ces résultats. Chaque courbe représente, pour une température donnée et pour un gaz défini, la sensibilité du capteur (signal sous polluant auquel on soustrait la valeur du signal sous air) en fonction de la concentration du gaz en ppm.





#### ☛ Réponses sous CO (Figures IV-15) :

Du point de vue de la forme, on remarque que les réponses du capteur à une injection de CO, en fonction du temps, correspondent ici à deux types de réponses identifiées dans le troisième chapitre avec :

- ☛ à basse température, un passage par un pic puis une stabilisation du signal,
- ☛ à haute température, un signal relativement "carré".

Les réponses électriques possèdent une excellente réversibilité qui est très rapide puisque le temps de retour du signal sous air n'excède pas une dizaine de minutes dans le cas le plus extrême (aux températures les plus faibles) et est de plus en plus rapide lorsqu'on augmente la température de travail. Les réponses sont stables lorsque le capteur est sous air et pendant la durée de l'injection du CO (créneaux d'environ 20 minutes). De plus on constate une sensibilité à l'action de l'air pour des températures inférieures à 450°C.

les figures IV-17 montrent l'amplitude du signal obtenu sous CO. On observe qu'à basse température (<400°C), les courbes ont une forme presque linéaire dans la gamme de concentration utilisée. Les réponses présentent une faible variation entre 60 et 2000 ppm mais leur sensibilité augmente avec la température. Les courbes de sensibilité à 450, 500, 550 et 600°C présentent toutes une allure de sigmoïde entre 0 et 200 mV mais paraissent décalées les unes par rapport aux autres. La zone linéaire de la réponse se déplace des faibles concentrations (10 à 100 ppm) à 450°C, vers des concentrations plus élevées (100 à 1000 ppm) à 600°C.

#### ☛ Réponses sous NO<sub>2</sub> (Figures IV-16 gauche) :

Le comportement sous NO<sub>2</sub> est un des intérêts majeurs de notre application. On observe en effet sur ces résultats la complémentarité de l'information obtenue sous NO<sub>2</sub> par rapport à celle sous CO. La sensibilité est, en effet, très faible à haute température et très élevée à basse température. De plus, elle est en sens inverse de la réponse sous CO, ce qui permet une distinction des deux gaz. La courbe de réponse de l'analyseur en fonction du temps nous

donne deux parties distinctes au cours d'un cycle sous  $\text{NO}_2$ , à savoir : une première partie concernant la mesure des oxydes d'azotes totaux ( $\text{NO}_x$ ) et une seconde correspondant au NO présent (proche de zéro en général). Ceci nous permet d'évaluer le  $\text{NO}_2$  total injecté.

Dans le cas du  $\text{NO}_2$  on retrouve des réponses du même type qu'évoqué auparavant pour le CO avec, à basse température, un pic puis une stabilisation du signal ; à moyenne température, un signal relativement carré. A haute température, la faible sensibilité du signal nous permet à peine de distinguer l'allure du signal de forme d'exponentielle. De la même façon que pour le CO, nous pouvons constater sur ces courbes la bonne stabilité et réversibilité des réponses sous  $\text{NO}_2$  et sous air à haute température. Les temps de réponses et de retour sous air paraissent aussi très rapides.

Si on observe les courbes de sensibilité présentées sur les figures IV-17, on distingue deux zones de fonctionnement : à basse ( $< 400^\circ\text{C}$ ) et haute températures ( $> 450^\circ\text{C}$ ), qui correspondent à deux gammes de concentrations différentes programmées lors des tests (respectivement 10 à 100 ppm et 100 à 1000 ppm). Aux faibles températures le signal semble se saturer très rapidement dès la présence de quelques ppm de  $\text{NO}_2$  dans le mélange. La précision dans nos conditions de travail ne nous permettant pas de descendre à des concentrations inférieures à une vingtaine de ppm, nous ne pouvons définir avec précision la zone dynamique de la réponse. A  $300^\circ\text{C}$ , on obtient une variation du signal supérieure à 150 mV et, lorsqu'on augmente la température, celle-ci diminue à 130 mV puis environ 70 mV pour 350 et  $400^\circ\text{C}$ . A plus haute température, nous avons été obligé d'utiliser la gamme supérieure de concentration pour accéder à une légère variation négative du signal qui atteint environ une cinquantaine de millivolts pour la plus forte concentration testée.

#### ☛ Réponses sous NO (Figures IV-16 droite) :

Le cas du NO est le plus délicat à traiter car on a vu qu'il n'était pas stable à température ambiante et se transformait instantanément en  $\text{NO}_2$ . Malgré le fait qu'on le conditionne dans une bouteille contenant uniquement de l'azote, lors de la dilution ce dernier est au contact de l'air, et on a vu qu'il pouvait y avoir une conversion du NO avant l'arrivée du mélange à la proche surface du capteur. La forme des réponses de l'analyseur (première partie  $\text{NO}_x$  totaux - deuxième partie NO seul) montre une certaine différence qui confirmerait cette hypothèse,

mais il faut là aussi prendre avec précaution cette information étant donné les conditions de mesure de ce type de mélange (passage par une unité de conversion de  $\text{NO}_2$  en  $\text{NO}$  à travers un four d'oxyde de molybdène).

Étant donné la forte sensibilité du capteur au  $\text{NO}_2$  à basse température et pour de très faibles concentrations de  $\text{NO}_2$  (quelques ppm), on peut imaginer que les réponses négatives obtenues sous  $\text{NO}$  à 300 et 350°C sont essentiellement représentatives de cette part de  $\text{NO}_2$ . L'amplitude de la réponse étant proche de celle obtenue pour le  $\text{NO}_2$ . L'observation de l'allure des courbes de réponses montre aussi que le système n'est plus aussi rapide que précédemment avec des retours sous air beaucoup plus longs. Lorsqu'on monte en température, le signal change de sens de variation avec une réponse qui devient positive sous  $\text{NO}$  mais dont la sensibilité n'excède pas 50 mV.

### ***Conclusions sur l'ensemble des courbes de réponses***

---

Ces expériences nous ont permis de confirmer un certain nombre de points importants pour le développement du capteur et la compréhension des phénomènes.

- ✧ Dans un premier temps nous avons pu obtenir, à travers les informations recueillies sur un même capteur, une représentation complète du comportement en température pour des variations de concentrations des trois gaz étudiés. Nous avons ainsi constaté la variation positive du signal fournie par cette structure sous  $\text{CO}$ , et cela dans toute la gamme de température avec une zone intéressante en terme de sensibilité pour des températures supérieures à 450°C. Inversement, sous  $\text{NO}_2$  le capteur génère une réponse négative dans toute la gamme de température avec, à basse température, la plus forte sensibilité. Le système possède donc bien la double sensibilité au  $\text{NO}_2$  à basse température et au  $\text{CO}$  à haute température sans être toutefois entièrement sélectif. Le comportement sous  $\text{NO}$  est plus difficile à appréhender puisqu'il semble négatif à basse température, mais une pression partielle résiduelle de  $\text{NO}_2$  peut en être responsable, et positif à haute température mais avec toutefois des valeurs relativement faibles.

- ✎ En tant que dispositif de détection, on voit qu'un tel capteur est très intéressant d'un point de vue de la stabilité et des temps de réponse, même aux faibles températures. Si on se réfère à nos résultats obtenus avec le premier banc de test qui utilise un débit de 3 l/h (cf chapitre III) on peut imaginer que ces bonnes performances sont en grande partie dues à une augmentation de notre débit (20 l/h).

Du point de vue de la compréhension des phénomènes, nous n'avons pas pu établir de corrélation entre les variations de f.e.m. observées sous différents polluants et les activités catalytiques des deux électrodes métalliques. Dans une approche plus générale nous allons donc désormais aborder l'influence de la pression partielle en oxygène sur la réponse électrique de notre dispositif.



## CHAPITRE V :

### Compréhension des phénomènes

*Les f.e.m. observées sous air à basse température ainsi qu'une partie des résultats obtenues par E. Fascetta dans son travail de thèse nous ont amené à étudier de façon systématique l'influence de la concentration en oxygène sur la réponse du capteur. Nous avons ainsi effectué un certain nombre d'essais sous différentes pressions partielles d'oxygène en présence et en l'absence de CO pour des mesures réalisées en flux dynamique de gaz et en statique.*

*A partir des résultats de cette étude nous développerons un nouveau mécanisme réactionnel qui considère l'oxygène comme l'espèce responsable des variations de potentiel au niveau des électrodes. Ce modèle qui semble satisfaire une grande partie de nos résultats, propose une interprétation des phénomènes qui peut expliquer la sensibilité du dispositif à l'action de CO, NO et NO<sub>2</sub> et qui pourra être étendu à tout type de gaz réducteur et oxydant capable de réagir au niveau des électrodes métalliques.*



## **V.1 Influence de l'oxygène sur la réponse électrique du capteur**

---

### **V.1.1 Etude de l'influence de l'oxygène - Mesures en dynamique**

---

Cette étude a été réalisée sur le premier banc de test. Nous avons modifié légèrement le circuit des gaz afin de bénéficier d'une plus grande précision sur les dilutions. A partir de deux bouteilles de mélange Oxygène/Azote de concentrations respectives 20% et 1% en oxygène et d'une bouteille d'azote pur, nous avons pu effectuer un certain nombre de mélanges gazeux correspondants à 20%, 2%, 1%, 0,11% et 0,02% d'oxygène. Le débit des gaz a été fixé à environ 8 l/h ce qui nous permet à la fois de diminuer le temps de réponse et de pouvoir diminuer la concentration en oxygène dans le mélange avec plus de précision sur les débitmètres.

#### **V.1.1.1 Etude à partir d'un échantillon d'alumine- $\beta$ fritté et traité au $\text{SO}_2$**

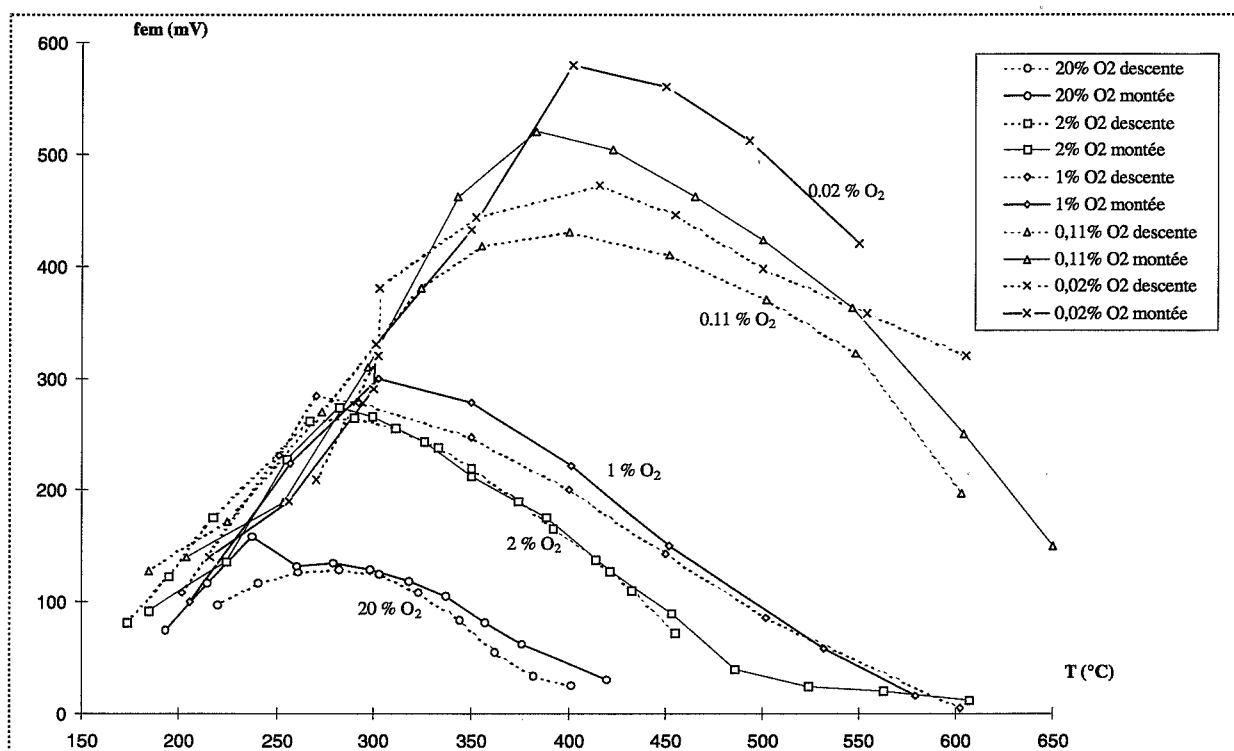
---

Après avoir placé l'échantillon dans la cellule de mesure nous effectuons une montée en température du four jusqu'à une valeur proche de 600°C. Une fois le signal du capteur stabilisé à sa température de travail, nous avons mesuré la réponse en isotherme du capteur et cela tous les 40°C entre 600°C et 150°C. Nous avons effectué la même démarche en montée de température. Cette procédure a été répétée, pour les cinq pressions partielles choisies, sur le même échantillon d'alumine- $\beta$  traité au  $\text{SO}_2$ .

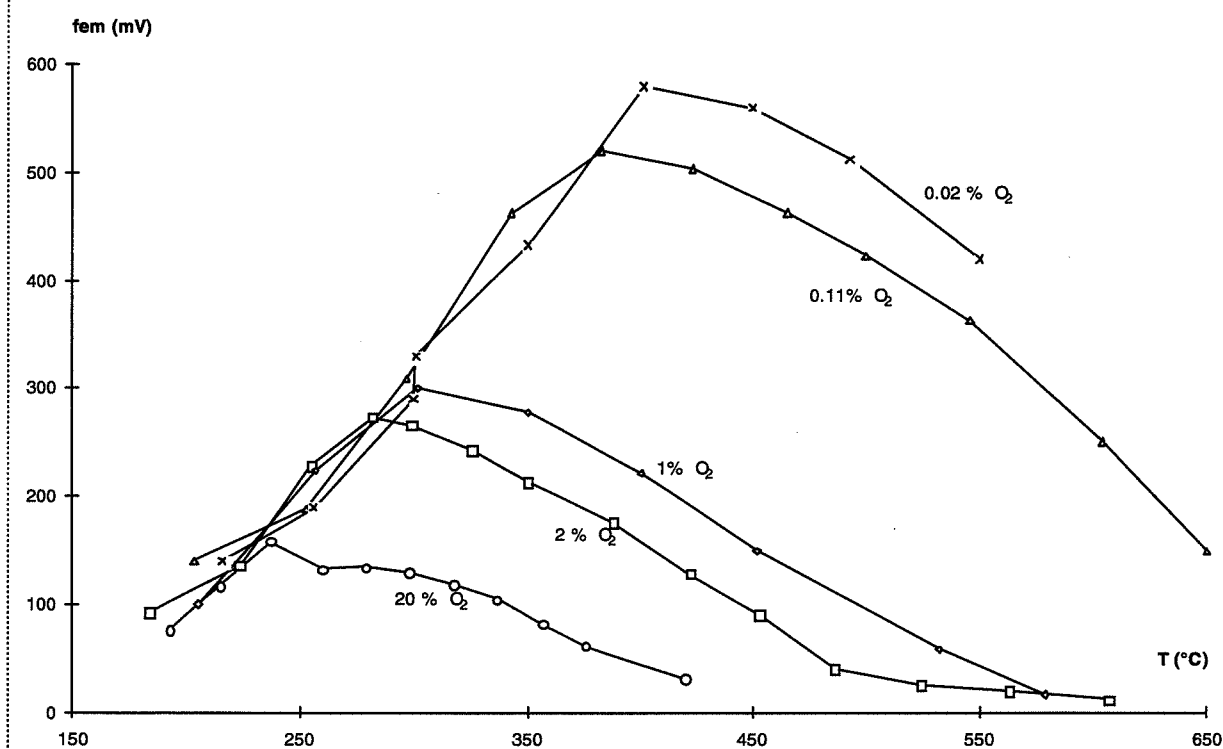
Les résultats sont présentés sur les figures V-1.a et V.1.b. Sur la première figure, les courbes en pointillés correspondent aux mesures effectuées en descente de température et, en trait plein, aux mesures effectuées en montée de température.

Pour plus de clarté, nous avons reporté sur la figure V-1.b les courbes obtenues uniquement en montée de température. Ces courbes seront exploitées pour la comparaison des résultats avec ceux obtenus sous CO et ceux obtenus à partir d'alumine- $\beta$  non traité au  $\text{SO}_2$ .





**Figure V-1.a : Influence de la concentration en oxygène en fonction de la température de travail. Mesures en isotherme effectuées en montée et en descente de température.**



**Figure V-1.b : Influence de la concentration en oxygène en fonction de la température de travail. Mesures en isotherme effectuées en montée de température.**

On remarque, pour les plus fortes pressions partielles en oxygène, que les courbes de réponses en montée et en descente de température sont très proches les unes des autres. En revanche, pour les plus faibles concentrations en oxygène, il y a une certaine disparité entre les deux résultats. Ceci peut être attribué à la mauvaise précision du débitmètre de l'oxygène qui gère un débit trop faible par rapport au débit nominal. Cela se traduit concrètement par une fluctuation du débit dans le tube du rotamètre témoin.

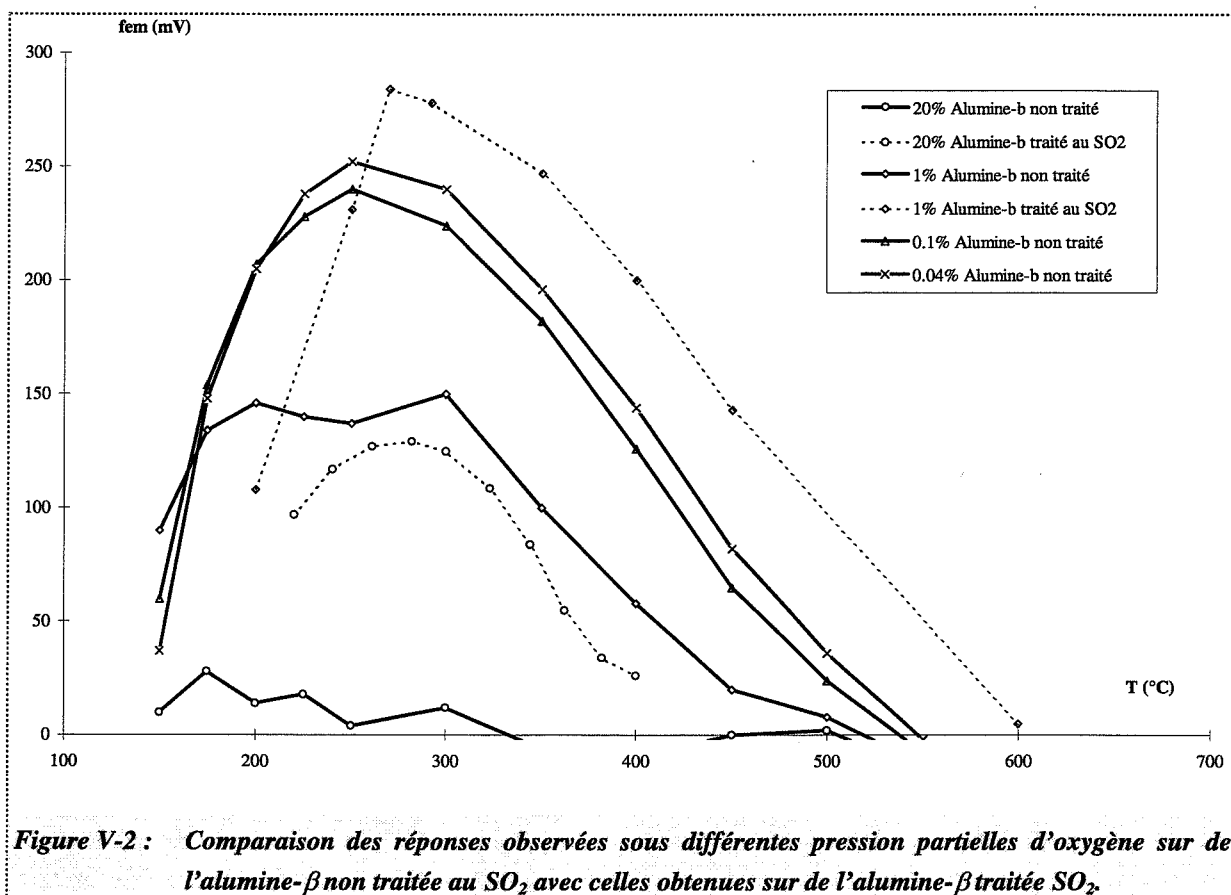
Du point de vue de la forme des courbes, on constate que notre dispositif est sensible à l'oxygène dans toute la gamme de température. Il est intéressant de remarquer que ce signal est d'autant plus important que la pression partielle en oxygène est basse. Ce résultat confirme les résultats déjà faites par E. Fascetta dans son travail de thèse. Cette sensibilité passe par un maximum avec la température. Elle peut atteindre jusqu'à 600mV pour une pression partielle en oxygène de l'ordre de 0,02% en volume. De plus ce maximum se décale en fonction de la concentration en oxygène puisqu'à 20% d'oxygène on le trouve à environ 280°C alors qu'à 0,02% il se situe autour de 420°C.

#### **V.1.1.2 Etude à partir d'un échantillon d'alumine- $\beta$ fritté non traité au SO<sub>2</sub>**

---

Nous avons effectué de la même façon des mesures sur un échantillon d'alumine- $\beta$  fritté non traité au SO<sub>2</sub>. La figure V-2 montre, en traits pleins, les courbes de réponse délivrées par ce matériau pour quatre concentrations en oxygène (20%, 1%, 0,11% et 0,04%) et, en pointillés, les courbes de réponse obtenues pour de l'alumine- $\beta$  traitée au SO<sub>2</sub> à 20% et 1%.

Le signal sous air (soit 20% d'oxygène) est voisin de zéro dans tout le domaine de température. Si on diminue la concentration en oxygène, on voit que le matériau se comporte de la même façon que l'alumine- $\beta$  traitée au SO<sub>2</sub> avec un signal qui augmente et passe par un maximum en fonction de la température. On notera que la sensibilité à l'oxygène est cependant plus faible que celle observée à partir d'un échantillon traité au SO<sub>2</sub>.

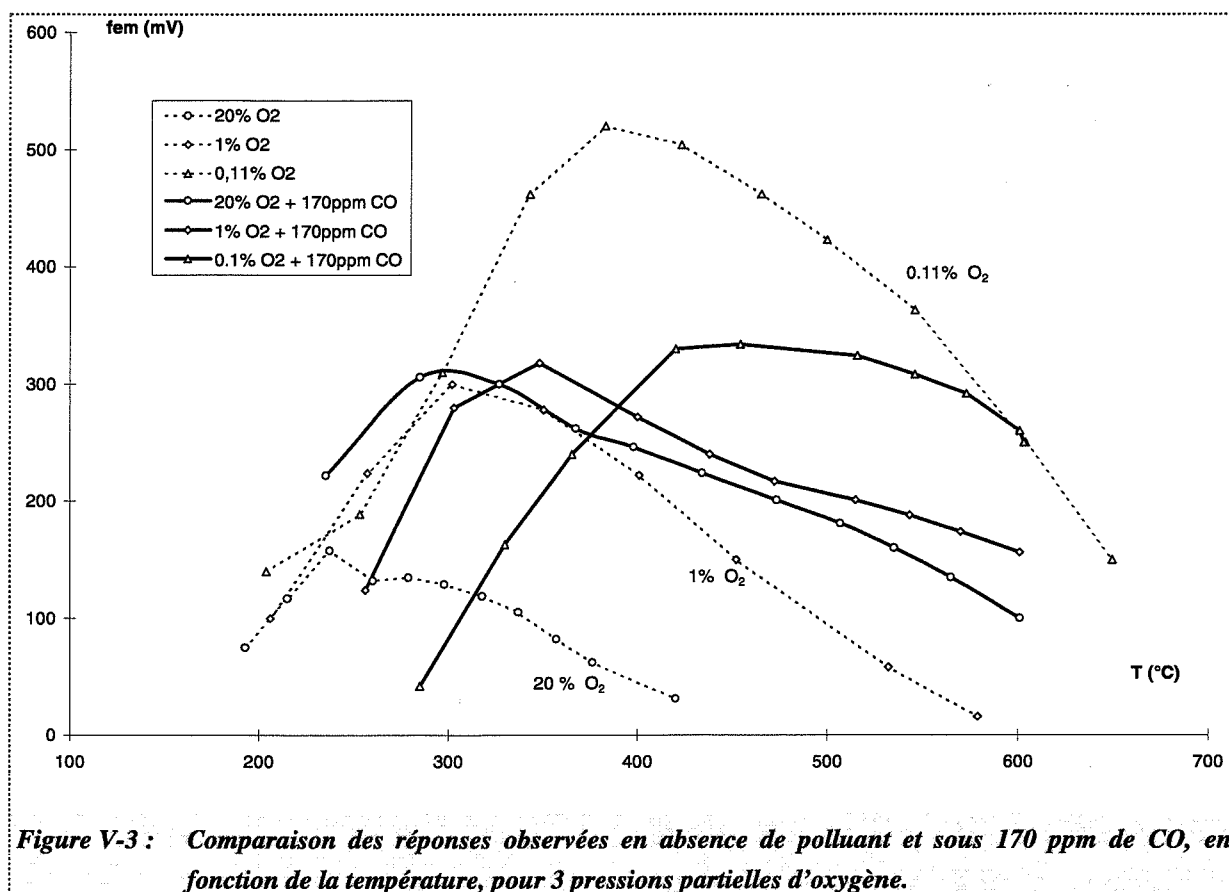


### V.1.1.3 Etude en présence de CO

Compte tenu de l'importante évolution du signal en fonction de la pression partielle d'oxygène il nous est apparu opportun d'évaluer l'incidence de la concentration en oxygène sur la sensibilité au CO d'un échantillon d'alumine- $\beta$  traité au  $\text{SO}_2$ . Pour cela, nous avons fixé à 170 ppm la concentration de CO dans notre mélange, puis nous avons mesuré la réponse du capteur pour trois pressions partielles d'oxygène (20%, 1% et 0.11%). Sur le graphique de la figure V-3 nous avons reporté les réponses obtenues en présence de 170 ppm de CO (en trait épais) et en l'absence de CO (en pointillés).

Si on observe uniquement les courbes sous CO, on constate qu'à haute température (600°C par exemple) la f.e.m. augmente lorsque la pression partielle d'oxygène diminue. A basse température c'est l'effet inverse qui est observé et cela induit nécessairement un comportement complexe à moyenne température.

On retrouve ainsi un comportement proche de celui de l'oxygène avec la présence d'un maximum dont la position en température évolue avec la pression partielle d'oxygène. Ces courbes sont par ailleurs relativement proches entre elles puisqu'elles semblent uniquement déplacées par translation sur l'axe des températures. Enfin, ces résultats impliquent qu'il est possible d'obtenir une variation de potentiel qui peut être négative sous CO dans le cas de faibles concentrations en oxygène dans le mélange.



Ces observations sont importantes dans le cadre de l'exploitation du capteur pour des applications qui impliquent de faibles pressions partielles d'oxygène comme c'est le cas avec les émissions automobiles. On voit qu'à haute température ( $> 400^{\circ}\text{C}$ ) la variation de potentiel fournie par le capteur va être sensible à de très faibles concentrations en oxygène ( $< 1\%$ ). En revanche la sensibilité est peu modifiée si cette la pression partielle d'oxygène ne varie pas énormément dans le mélange (entre 20% et 1%). A basse température la sensibilité au CO, qui diminue lorsqu'on baisse la concentration en oxygène, pourra entraîner une inversion du signal.

### V.1.2 Etude de l'influence de l'oxygène - Mesures en statique

---

Par souci de s'affranchir des paramètres de débit qui influencent la réponse électrique de notre dispositif, il nous est apparu intéressant de réaliser des expériences de type statique. Les résultats ainsi obtenus seront exploités pour la validation de notre modèle. Pour cela nous avons modifié le banc de tests en plaçant une jauge de pression et une vanne micro-fuite à l'entrée des gaz. Une pompe primaire située à la sortie de la cellule de mesure permet d'obtenir une pression résiduelle de  $10^{-1}$  mbar et constitue notre état de référence. En isotherme, nous introduisons ensuite des quantités croissantes d'oxygène dans la cellule en enregistrant à chaque fois la réponse du matériau. Les essais ont été réalisés à partir d'une bouteille d'oxygène de pureté supérieure à 99,5% et ont été effectués à quatre températures différentes : 245°C, 360°C, 440°C et 540°C. Les pressions d'oxygène sont mesurées en millibars par la jauge.

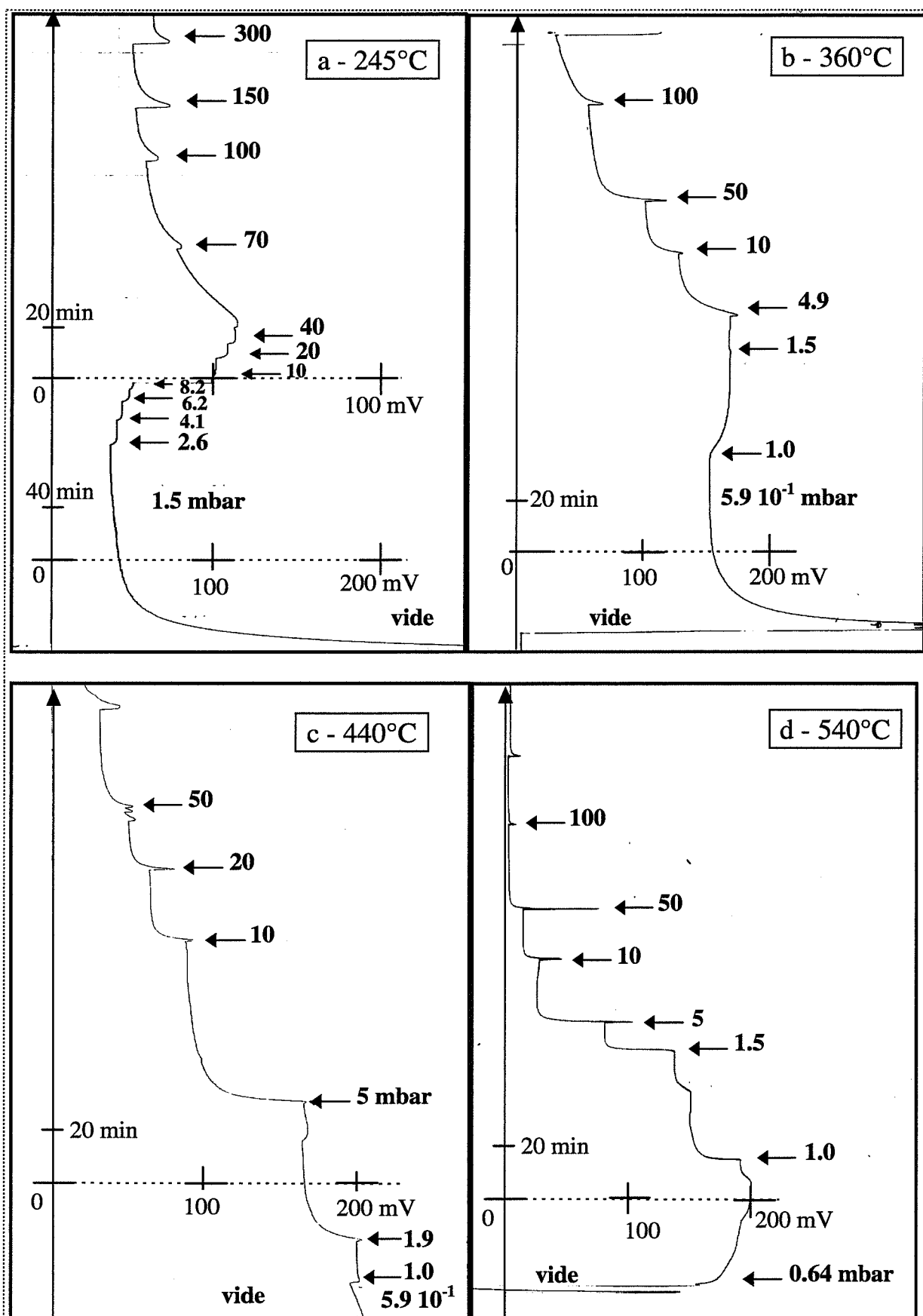
Les enregistrements du signal en fonction du temps sont présentés sur les figures V-4.a, V-4.b, V-4.c et V-4.d. L'axe vertical représente l'axe du temps (en minutes) et l'axe horizontal correspond à la valeur du potentiel (en millivolts). Le signal se lit donc de bas en haut.

A 245°C, deux échelles différentes de temps et de potentiel ont été utilisées. On remarque qu'après l'arrêt de la pompe, et dès l'introduction de 1,5 mbar d'oxygène, le signal se stabilise à 36 mV au bout de presque deux heures. Jusqu'à 20 mbar d'oxygène, le signal augmente pour atteindre 55 mV et il ne cesse ensuite de diminuer jusqu'à 24 mV pour 150 mbar d'oxygène.

A 360°C on voit que le signal est de façon générale plus élevé. Il passe par un maximum (170 mV) pour une quantité d'oxygène comprise entre 1,5 et 4,9 mbar et descend ensuite à environ 30 mV pour 100 mbar.

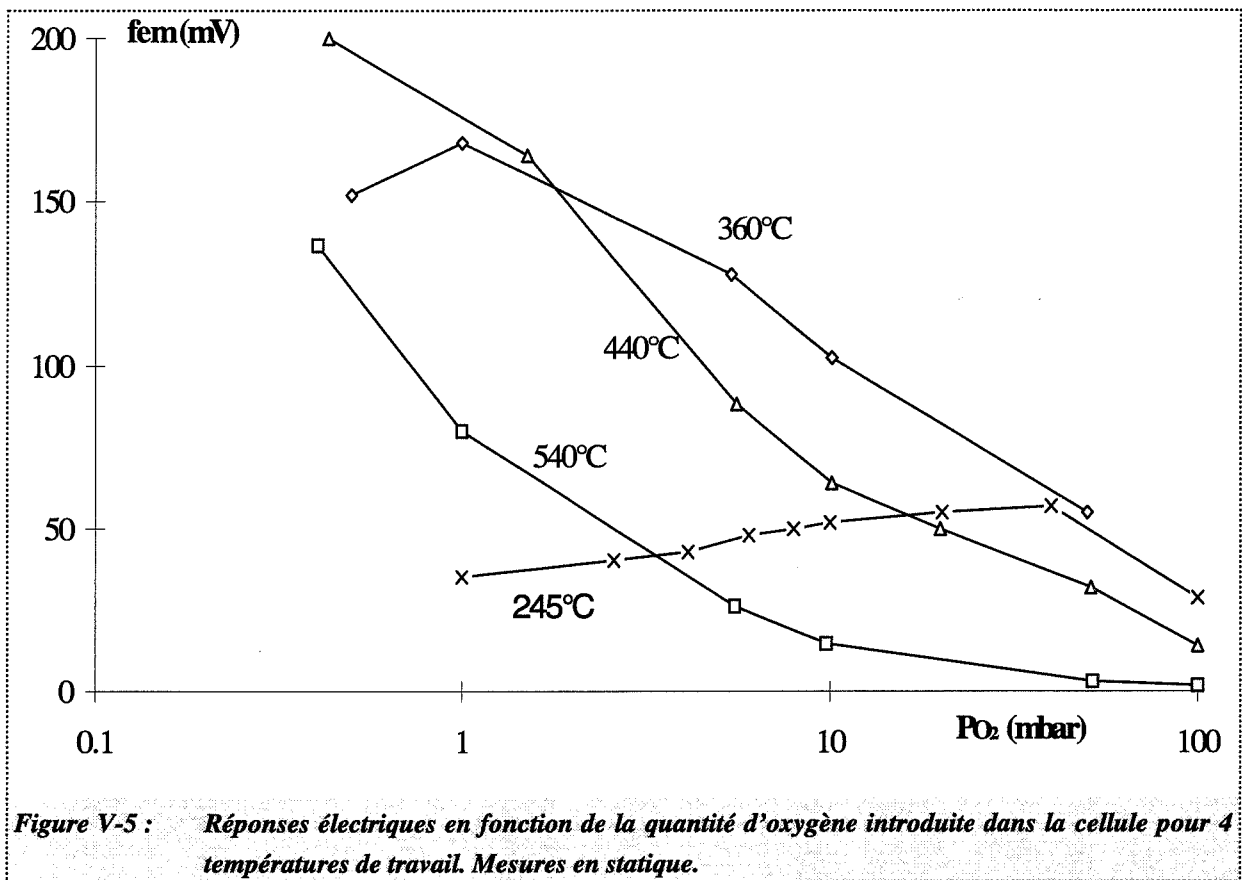
A 440°C, Le signal se stabilise à environ 200 mV pour 1 mbar d'oxygène. Il décroît pour toute quantité supérieure en oxygène.

A 540°C, le signal décroît à partir d'une valeur maximale de 200 mV observée pour 0,64 mbar d'oxygène.



**Figures V-4 :** Enregistrements de la f.e.m. en fonction de la quantité d'oxygène introduite dans la cellule pour 4 températures : a - 245°C, b - 360°C, c - 440°C et d - 540°C.

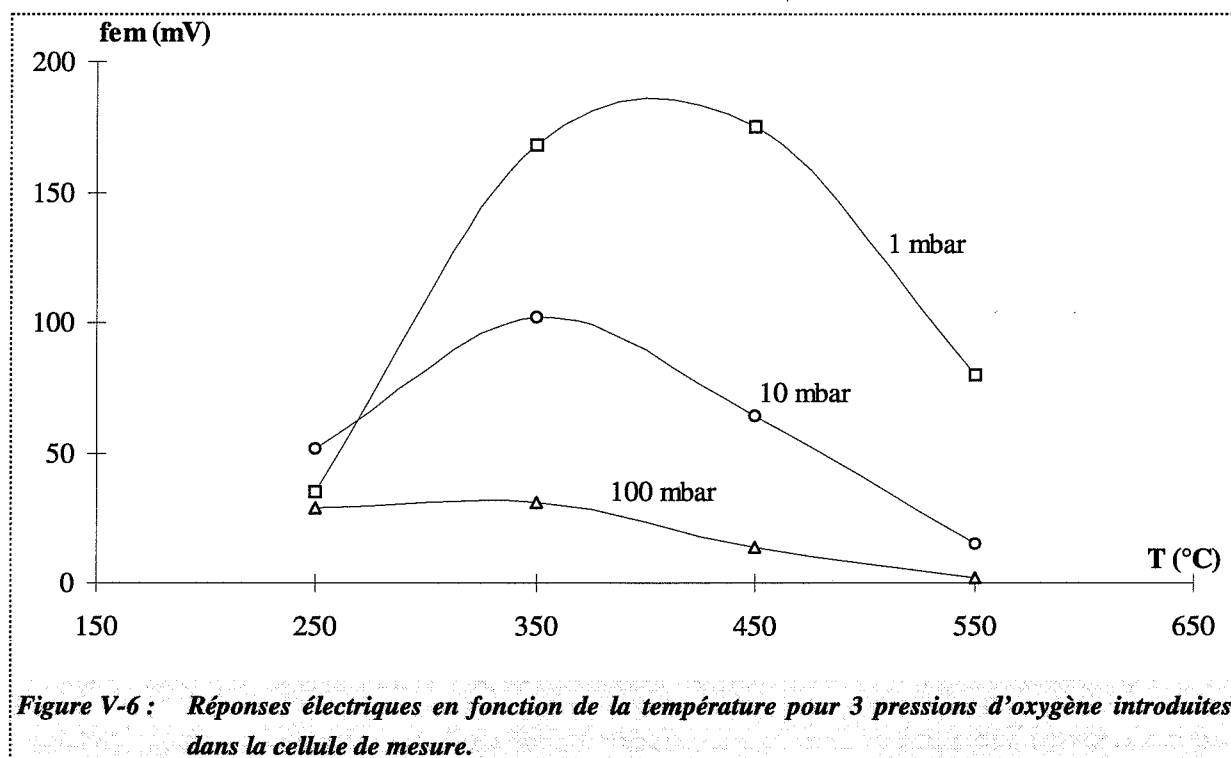
Nous avons reporté ces résultats sur la figure V-5 qui porte en abscisse la quantité d'oxygène introduite dans la cellule (en mbar), et en ordonnées la valeur de la f.e.m. mesurée (en mV).



A basse température on remarque donc que ces expériences nous ont permis de mettre en évidence le passage par un maximum de la réponse électrique en fonction de la pression d'oxygène.

Afin de comparer ces résultats avec ceux obtenus dans des conditions dynamiques, nous avons reporté les points obtenus à 1 mbar, 10 mbar et 100 mbar dans un graphique (Figure V-6) représentant la réponse du capteur en fonction de la température. Cette représentation nous permet de confirmer la similitude des comportements entre l'étude en dynamique et cette étude en statique. En effet, on remarque que les f.e.m. passent par un maximum en fonction de la température et qu'elles augmentent avec une diminution de la quantité d'oxygène dans la cellule. Seule la différence d'amplitude distingue les deux types d'essais car, dans le cas d'expériences réalisées en statique, on voit que les réponses du capteur atteignent des valeurs beaucoup moins élevées qu'en dynamique. Cela conforte l'intérêt de travailler dans des

conditions statiques qui impliquent une meilleure connaissance de la pression d'oxygène au niveau des échantillons.



## Conclusions

Pour conclure par rapport à cette étude concernant l'influence de l'oxygène, nous avons donc montré que l'oxygène joue un rôle prépondérant dans le processus électrochimique à l'origine de la f.e.m. mesurée aux bornes du capteur. L'influence de l'oxygène sur la réponse électrique observée sans polluant s'exprime alors à travers une fonction relativement complexe qui présente deux maxima, un en fonction de la température et un en fonction de la concentration en oxygène.

Notre objectif va donc être, dans un premier temps, de proposer un mécanisme réactionnel de type électrochimique où l'oxygène sera considéré comme l'espèce électroactive apte à générer une variation de potentiel en l'absence de polluant. Dans un deuxième temps, on proposera un second mécanisme afin de faire réagir cette espèce avec le CO. Cette approche nous permettra alors d'étendre ce processus à tout gaz de type oxydant ou réducteur capable d'agir de façon différente sur le platine par rapport à l'or.



## V.2 Interprétation des phénomènes

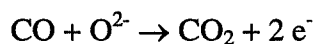
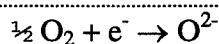
---

### V.2.1 Modélisation en présence d'oxygène

---

Pour interpréter les variations de potentiel observées sous air et sous gaz, il faut se rappeler que les deux électrodes de notre dispositif sont en contact avec une seule et même atmosphère. Dans le cas particulier de l'oxygène, on est en présence d'une seule espèce gazeuse capable de réagir avec l'élément sensible et/ou les électrodes. Nous nous retrouvons ainsi dans la configuration d'une électrode du deuxième type de la classification de Weppner, à savoir : l'espèce active ( $O_2$ ) ne correspond pas à l'espèce mobile de l'électrolyte ( $Na^+$ ) comme c'est le cas avec l'alumine- $\beta$  et le sulfate de sodium. Nous avons donc orienté notre recherche sur les réactions d'électrode à gaz mettant en jeu l'oxygène. Ces réactions d'électrodes sont présentées en détail dans le premier chapitre.

Dans un premier temps il nous est apparu évident d'exclure toute tentative d'interprétation des phénomènes à partir du modèle du potentiel mixte tel qu'il a pu être proposé par Williams à partir d'une structure du même type. En effet le potentiel mixte implique l'existence de deux réactions électrochimiques non équilibrées qui se déroulent simultanément à une même électrode. La condition de non équilibre se définissant par la consommation permanente d'un constituant en système ouvert. On peut citer par exemple l'oxydation du CO en  $CO_2$  qui se décrit par les deux réactions suivantes :



De la même façon le modèle cinétique tel qu'il a été proposé par E. Fascetta dans le cadre de son travail de thèse est exclu car ce modèle implique, comme nous l'avons vu dans le second chapitre, la formation d'une espèce ionique en équilibre avec l'électrolyte solide et la consommation permanente d'une espèce gazeuse. Ainsi dans le cas de CO ce modèle faisait intervenir l'ion  $CO_3^{2-}$  et la formation permanente de  $CO_2$ . Par rapport au potentiel mixte ce modèle présente l'avantage de proposer une f.e.m. fonction de la pression partielle de CO.

Enfin et dans l'hypothèse où le matériau pourrait alors établir un équilibre électrochimique avec l'oxygène selon la réaction {1}, la loi de Nernst serait applicable mais le fait que la pression partielle en oxygène soit la même sur les deux électrodes entraîne que  $\Delta E = 0$  {2}.

$$\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{O}^{2-} \quad \{1\} \quad \Rightarrow \quad \Delta E = \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{O}_2}}\right) = 0 \quad \{2\}$$

A la suite de ces considérations et en tenant compte du fait que la seule dissymétrie du dispositif est liée à la nature des électrodes, nous avons été amené à penser que ces éléments métalliques ont un rôle important à jouer au niveau des mécanismes réactionnels. Nous rappellerons donc un certain nombre de points importants concernant les deux métaux (or et platine) utilisés dans notre structure :

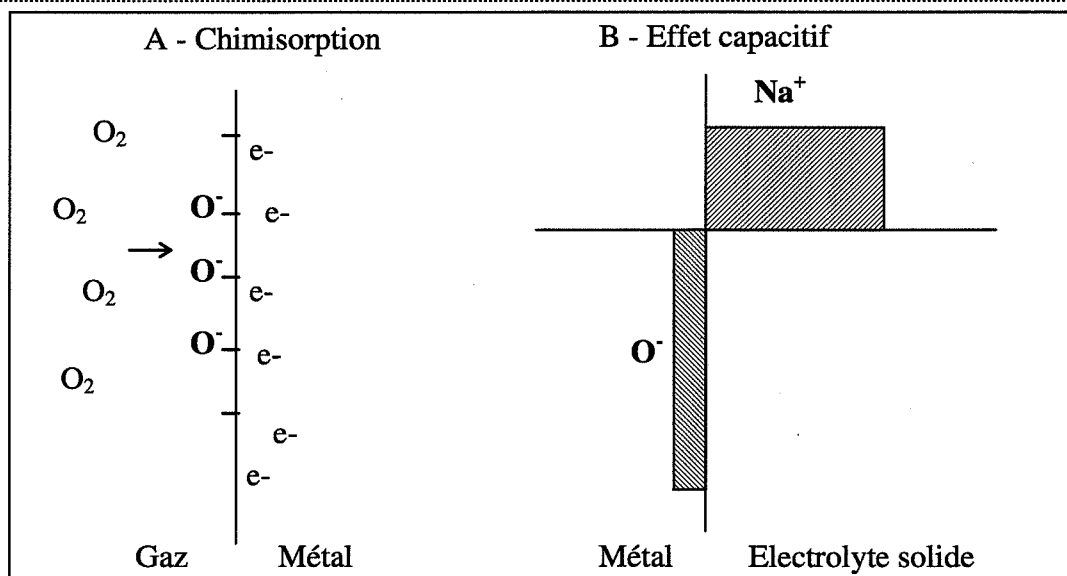
- ❶ L'aptitude du platine à catalyser un certain nombre de réactions est connue depuis un grand nombre d'années. Cette propriété est essentiellement attribuée à la capacité que peut avoir ce métal à dissocier l'oxygène à son contact. A l'inverse, l'or ne présente pas cet avantage et semble en apparence chimiquement neutre vis-à-vis de l'oxygène ; ce qui le rend inapte à favoriser ce type de réactions chimiques. Ces données sont d'ailleurs compatibles avec nos résultats concernant les activités catalytiques obtenues au cours du chapitre IV.
- ❷ Le platine est utilisé comme électrode métallique dans le cas des sondes à oxygène pour l'application automobile car de telles électrodes rendent ces capteurs peu sensibles à la présence de CO dans le mélange. L'or, en revanche est exclu pour de telles applications.

Nous avons donc émis l'hypothèse qu'aux températures de travail qui concernent notre dispositif et étant donné les propriétés des différents électrolytes solides utilisés (conducteurs ioniques par ions  $\text{Na}^+$ ), nous ne sommes pas en présence d'un équilibre électrochimique entre l'oxygène gazeux et l'électrolyte solide ce qui signifie qu'il n'y a pas de transfert de matière entre la phase gazeuse et l'électrolyte. Dans ce cas, seul un équilibre chimique entre le gaz et l'électrode métallique peut être considéré. On rejoint ici les phénomènes de réaction partielle d'électrode évoqués au cours du premier chapitre et pour lesquels on faisait remarquer qu'il

n'était pas nécessaire d'aller jusqu'à l'équilibre avec l'électrolyte solide {1} pour obtenir une f.e.m. [53,54]. Le processus peut alors s'arrêter à l'échange de 1 ou 2 électrons à la surface de l'électrode.

Pour exprimer le potentiel, nous avons choisi d'utiliser le modèle de l'électrode idéalement polarisable qui met en jeu des phénomènes uniquement d'ordre électrostatique et qui implique qu'il n'y a aucun transfert de matière et d'électrons entre la phase gazeuse, l'électrode et l'électrolyte solide. Ce modèle peut être schématisé en deux étapes de la façon suivante :

- A - La chimisorption de l'Oxygène sur le Métal entraîne la formation de charges  $O^-$  en surface.
- B - Les charges  $O^-$  mobiles se déplacent à l'interface Métal/Electrolyte solide et créent grâce aux ions sodium une zone de charge d'espace dans le solide.



La zone de charge dans l'électrolyte sera d'autant plus importante que la concentration en  $O^-$  sera grande sur le métal et que la concentration en  $Na^+$  sera faible dans l'électrolyte.

Ce choix s'appuie aussi sur le fait qu'un certain nombre d'expériences réalisées par J.C. Marchand dans le cadre de son D.U.R. mettent en évidence des effets de charges à l'origine d'un potentiel qui a pu être mesuré entre deux électrodes métalliques non liées physiquement par un électrolyte solide [50]. Ces travaux s'apparentent à des mesures de potentiel de sortie des électrons. Pour notre part nous avons essayé de mener de telles expériences à partir d'une sonde de Kelvin mais, pour des raisons techniques, nous n'avons pu aboutir à des résultats exploitables. Nous avons toutefois pu constater des variations du travail de sortie des électrons en fonction de la concentration en oxygène sur une électrode de platine supportée par de l'alumine- $\beta$ .

De façon générale, il apparaît que la technique de la sonde de Kelvin est fréquemment exploitée pour identifier par des effets de charges les espèces chimisorbées à la surface des métaux [55]. On citera par exemple les travaux réalisés par l'équipe du professeur J.P. Bonnelle qui observe une variation du potentiel de sortie des électrons en fonction de la pression en oxygène [56].

On ajoutera enfin que le lien qui existe entre les propriétés de chimisorption de l'oxygène à la surface des métaux et la variation du potentiel de sortie des électrons, a permis d'ouvrir un nouveau champ d'application de l'électrochimie concernant l'activation électrochimique de catalyseurs [57]. Le principe s'articule autour de l'effet NEMCA soit "*Non Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic activity*" et consiste à promouvoir des réactions catalytiques à basse température ( $<600^{\circ}\text{C}$ ) à partir d'une cellule électrochimique qui, lorsqu'on la soumet à une différence de potentiel, entraîne une migration des ions  $\text{O}^{2-}$  de l'électrolyte vers la surface active du catalyseur et augmente ainsi la vitesse de la réaction catalytique concernée. Ceci est dû en fait à une modification de la fonction de travail du catalyseur. On voit donc bien qu'une espèce chimisorbée à la surface d'un métal peut engendrer une différence du potentiel dont l'expression peut relever du domaine de l'électrostatique.

Dans notre cas on va ainsi exploiter la différence des propriétés catalytiques vis à vis de l'oxygène entre l'or et le platine pour expliquer la différence de potentiel mesurée aux bornes de notre dispositif.

Si :  $Q_{Me}$  représente la charge développée à la surface du métal par les ions ( $O^-$ ),  
 $Q_{ES}$  la charge due à l'accumulation des espèces ( $Na^+$ ) dans l'électrolyte solide,

le potentiel  $V$  développé à l'interface s'exprime alors à partir de l'effet capacitif  $C$  par :

$$Q_{Me} = Q_{ES} = C V \quad \{3\}$$

avec :

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_o S}{L} \text{ et } Q_{ES} = q [Na^+] L S$$

où :  $S$  est la section et  $L$  la longueur de la zone de charge d'espace dans le solide,  
 $q$  est la charge élémentaire,  
 $[Na^+]$  concentration en  $Na^+$  l'électrolyte solide.

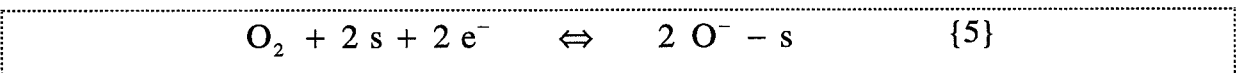
L'expression {3} devient alors :

$$V = \frac{Q_{Me}^2}{S^2} \frac{1}{\epsilon \epsilon_o q [Na^+]} = \gamma \frac{Q_{Me}^2}{S^2} \quad \{4\}$$

On obtient ainsi une expression du potentiel qui est proportionnel au carré de la quantité de la charge développée à la surface du métal. Il nous reste alors à exprimer cette quantité en fonction de la pression partielle d'oxygène dans le mélange gazeux.

### V.2.2 Simulation de la réponse en présence d'oxygène

Dans un premier temps, nous avons considéré que le processus de chimisorption était à l'origine de la formation d'une seule espèce à la surface du métal. La réaction de chimisorption s'écrit alors :



où s désigne un site d'adsorption et O<sup>-</sup>s l'espèce adsorbée.

A l'équilibre, on exprime le degré de recouvrement  $\theta$  de l'espèce adsorbée en fonction de la pression partielle en oxygène P :

$$\theta = \frac{K^{1/2} P^{1/2}}{1 + K^{1/2} P^{1/2}}$$

où K représente la constante d'équilibre de la réaction {5}.

Si on considère que la quantité de charges  $Q_{Me}$  est proportionnelle à la quantité de O<sup>-</sup>s fixée et par suite au degré de recouvrement  $\theta$  de O<sup>-</sup>s à la surface du métal, il vient :

$$\frac{Q_{Me}}{S} = \beta \theta$$

Ce qui implique :

$$V = \gamma \beta^2 \theta^2 = (\alpha \theta)^2 \quad \{6\}$$

En considérant que le même phénomène a lieu aux deux électrodes avec des constantes d'équilibre différentes sur l'or et le platine, on peut alors exprimer la différence de potentiel  $\Delta V$  en fonction de  $P_{O_2}$  et de la température T :

$$\Delta V = V_{Pt} - V_{Au} = \left[ \alpha \frac{K^{1/2} P_{O_2}^{1/2}}{1 + K^{1/2} P_{O_2}^{1/2}} \right]_{Pt}^2 - \left[ \alpha \frac{K^{1/2} P_{O_2}^{1/2}}{1 + K^{1/2} P_{O_2}^{1/2}} \right]_{Au}^2 \quad \{7\}$$

A partir de cette expression, nous pouvons simuler les variations de cette différence de potentiel en donnant différentes valeurs aux constantes d'équilibres de la réaction {5} sur l'or et sur le platine et calculées telles que :

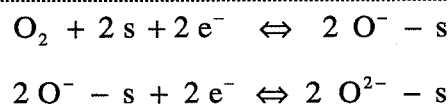
$$K_{Pt} = K_{Pt}^{\circ} \exp \left( - \frac{\Delta H_{Pt}}{RT} \right) \quad \text{et} \quad K_{Au} = K_{Au}^{\circ} \exp \left( - \frac{\Delta H_{Au}}{RT} \right)$$

Dans ce cas, nous sommes en présence de 4 paramètres :  $K_{Au}^{\circ}$ ,  $K_{Pt}^{\circ}$ ,  $\Delta H_{Au}$  et  $\Delta H_{Pt}$ .

L'expression {7} nous a donné des solutions satisfaisantes par rapport aux variations observées aux bornes de l'élément sensible en fonction de la pression partielle d'oxygène et de la température, mais ces résultats impliquent l'utilisation de valeurs positives pour  $\Delta H_{Au}$  et  $\Delta H_{Pt}$  (des valeurs négatives entraînent des variations de potentiel en fonction de la concentration en oxygène qui sont à l'opposé de celles souhaitées). De telles valeurs sont donc incompatibles avec un processus exothermique qui caractérise une réaction de chimisorption. Par conséquent, nous avons dû reconsidérer le processus d'adsorption et nous intéresser de façon plus approfondie à l'adsorption de l'oxygène sur ces métaux.

De façon générale nous savons que différentes formes chimisorbées de l'oxygène peuvent exister à la surface des métaux ( $O_2^-$ ,  $O_2^{2-}$ ,  $O^-$ ,  $O^{2-}$ ). Certaines, telles que  $O^-$  en particulier, sont considérées comme très réactives dans les processus d'oxydation catalytiques. Par opposition d'autres, telles que  $O^{2-}$ , ne présentent aucune propriété catalytique due à leur forte liaison au métal [55, 58, 59, 60, 61].

Nous avons ainsi été amenés à exploiter ces données en proposant la présence de deux espèces chimisorbées au cours de l'étape de chimisorption. Une première espèce notée  $O^-$ -s, faiblement liée au métal, sera considérée comme responsable du potentiel développé à l'interface Métal/Electrolyte Solide. Une seconde espèce notée  $O^{2-}$ -s, fortement liée au métal, sera considérée sans effet sur le potentiel. Le processus de chimisorption peut alors s'écrire de la façon suivante :



où chaque équilibre est caractérisé par sa constante d'équilibre  $K_1$  et  $K_2$  :

$$K_1 = K_1^0 \exp\left(-\frac{\Delta H_1}{RT}\right) \quad \text{et} \quad K_2 = K_2^0 \exp\left(-\frac{\Delta H_2}{RT}\right)$$

telles que :

$$K_1^{1/2} P_{O_2}^{1/2} = \frac{\theta_1}{1 - \theta_1 - \theta_2} \quad \{8\}$$

et :

$$K_2^{1/2} = \frac{\theta_2}{\theta_1} \quad \{9\}$$

avec  $\theta_1$  et  $\theta_2$  qui représentent respectivement les degrés de recouvrement de  $O^-$ -s et  $O^{2-}$ -s.

Il n'est pas question d'identifier ici de manière formelle les espèces adsorbées  $O^-$ -s et  $O^{2-}$ -s comme citées ci-dessus. A travers ces deux réactions notre objectif est uniquement de proposer un mécanisme réactionnel capable d'exploiter deux espèces adsorbées différentes à la surface d'un métal.

On notera aussi que le fait de proposer deux réactions de type électrochimique ne nous permet pas pour autant d'exploiter un modèle de type potentiel mixte car dans notre cas les deux réactions entraînent une consommation d'électrons. le potentiel mixte implique en effet la concurrence de deux réactions en système ouvert dont l'une consomme des électrons et l'autre en produit.

Des équations {8} et {9} on peut exprimer  $\theta_1$  en fonction de  $P_{O_2}$  et de la température T :

$$\theta_1 = \frac{(K_1)^{1/2} P_{O_2}^{1/2}}{1 + (K_1)^{1/2} P_{O_2}^{1/2} + (K_1 K_2)^{1/2} P_{O_2}^{1/2}} \quad \{10\}$$

Comme précédemment, si on considère que le potentiel à une électrode est proportionnel au carré du degré de recouvrement  $\theta_1$ , et que le phénomène se déroule à la fois sur l'or et sur le platine, on exprime alors la différence de potentiel  $\Delta V$  par :

$$\Delta V = \left[ \alpha \frac{(K_1)^{1/2} P_{O_2}^{1/2}}{1 + (K_1)^{1/2} P_{O_2}^{1/2} + (K_1 K_2)^{1/2} P_{O_2}^{1/2}} \right]_{Pt}^2 - \left[ \alpha \frac{(K_1)^{1/2} P_{O_2}^{1/2}}{1 + (K_1)^{1/2} P_{O_2}^{1/2} + (K_1 K_2)^{1/2} P_{O_2}^{1/2}} \right]_{Au}^2 \quad \{11\}$$



A partir de cette expression, nous avons obtenu une représentation du potentiel en fonction de la température et de la concentration d'oxygène qui est conforme aux variations observées aux bornes d'un capteur et qui, de plus, satisfait les conditions thermodynamiques d'un processus de chimisorption. Le diagramme de la figure V-7 présente le chemin énergétique de l'oxygène tel qu'il a été proposé dans notre processus.

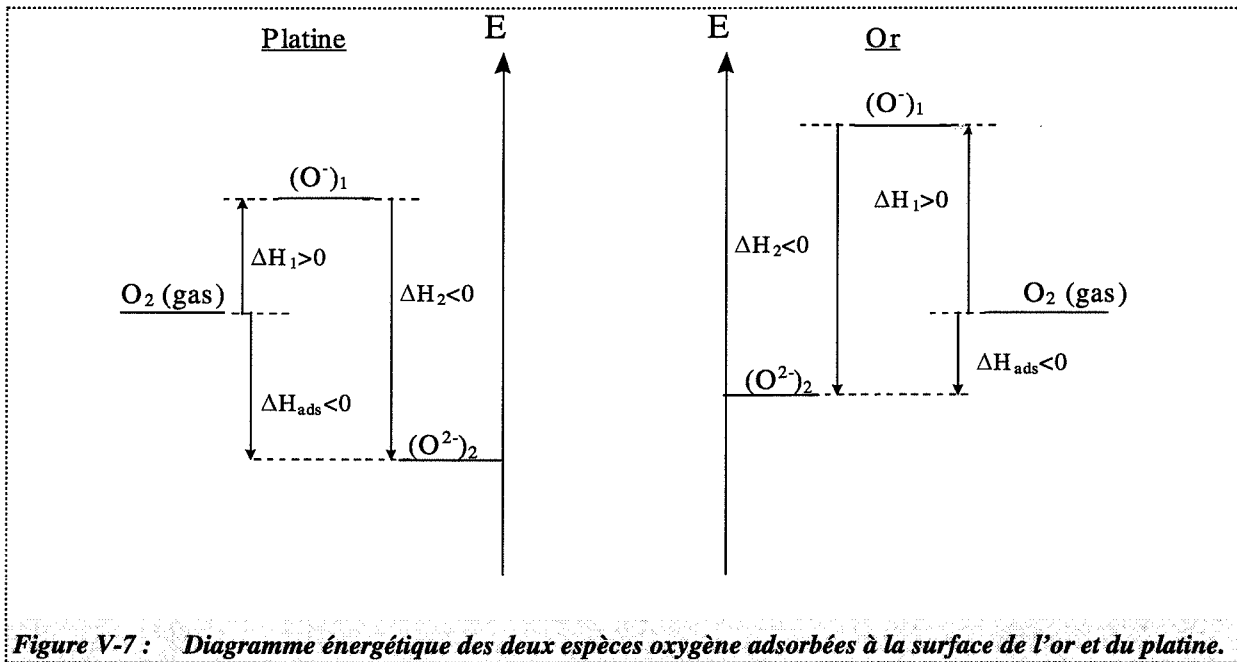


Figure V-7 : Diagramme énergétique des deux espèces oxygène adsorbées à la surface de l'or et du platine.

L'adsorption de l'oxygène conduit à la formation de deux espèces. La première forme adsorbée, considérée comme très mobile et faiblement liée au métal, apparaît comme une espèce métastable pour laquelle l'enthalpie de formation est positive. A l'opposé, la seconde espèce adsorbée possède une enthalpie de formation négative, impliquant une liaison forte avec le métal. Le processus global de chimisorption est donc exothermique si on respecte les conditions suivantes :

$$\begin{aligned}
 &(\Delta H_1)_{Pt} \text{ et } (\Delta H_1)_{Au} > 0 \\
 &(\Delta H_2)_{Pt} \text{ et } (\Delta H_2)_{Au} < 0 \\
 &|(\Delta H_1)_{Pt}| < |(\Delta H_2)_{Pt}| \text{ et } |(\Delta H_1)_{Au}| < |(\Delta H_2)_{Au}|
 \end{aligned}$$

Les résultats de la simulation ont été obtenus à partir de la formule suivante qui est, à deux facteurs près, l'expression du potentiel  $\Delta V$  :

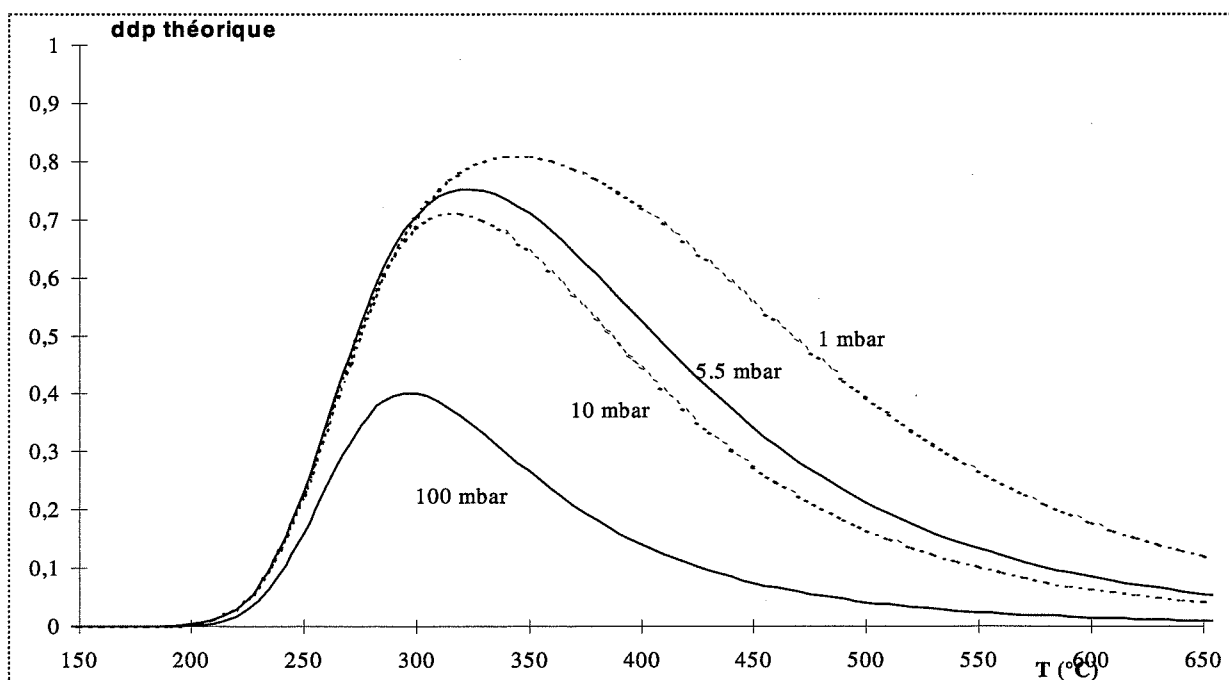
$$V = (\theta_1)_{Pt}^2 - (\theta_1)_{Au}^2 \quad \{12\}$$

Les valeurs des différents paramètres sont résumés dans le tableau V-1 suivant :

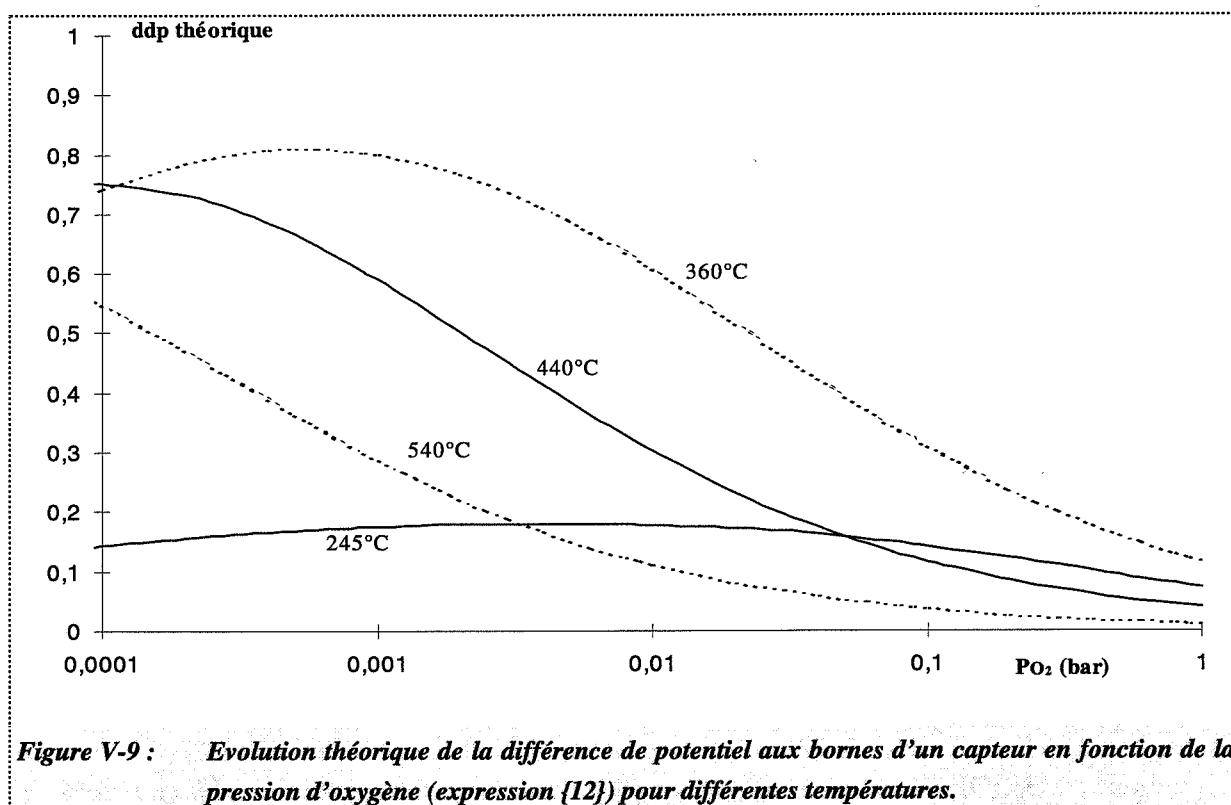
	Platine	Or
$\Delta H_1$ (KJ/mol)	48	112
$\Delta H_2$ (KJ/mol)	-220	-220
$\Delta H_{ads} = \Delta H_1 + \Delta H_2$ (KJ/mol)	-172	-108
$K_1^0$ (s <sup>-1</sup> )	$6,9 \cdot 10^4$	$57 \cdot 10^4$
$K_2^0$ (s <sup>-1</sup> )	$1,1 \cdot 10^{-11}$	$1,1 \cdot 10^{-11}$

**Tableau V-1.**

les figures V-8 et V-9 montrent les courbes de simulation de l'expression {12}, en fonction de la température et de la concentration en oxygène, obtenues avec ces valeurs. L'échelle des ordonnées est comprise entre 0 et 1 puisqu'il s'agit du carré de la différence des deux degré de recouvrement.



**Figure V-8 :** Evolution théorique de la différence de potentiel aux bornes d'un capteur en fonction de la température (expression {12}) pour différentes pressions d'oxygène.



On constate donc que cette expression théorique du potentiel reproduit de façon satisfaisante les variations observées au cours de l'étude de l'influence de l'oxygène sur la réponse électrique du capteur (cf figure V-6 et figure V-5). En effet on voit sur la figure V-8 que la sensibilité augmente quand on diminue la pression en oxygène et que les maxima de cette sensibilité à l'oxygène se décalent avec la température. La figure V-9 permet de retrouver les variations observées en fonction de la pression d'oxygène qui faisaient apparaître un passage par un maximum.

Dans un deuxième temps et comme nous n'avons pas les valeurs théoriques des  $\alpha_{Au}$  et  $\alpha_{Pt}$ , nous avons essayé de faire coïncider ces courbes avec les résultats des expériences. Les figures V-10 et V-11 montrent la meilleure corrélation entre les points expérimentaux et ces courbes de simulation qui a pu être obtenue à partir des valeurs suivantes de ces paramètres :

		Platine	Or
$\alpha$	245°	16,1	14,5
	360°	17,9	16,1
	440°	17,3	17,3
	540°	17,9	17,6

On notera que ces valeurs sont relativement constantes dans le domaine de température de notre étude et qu'elles sont très proches entre l'or et le platine.

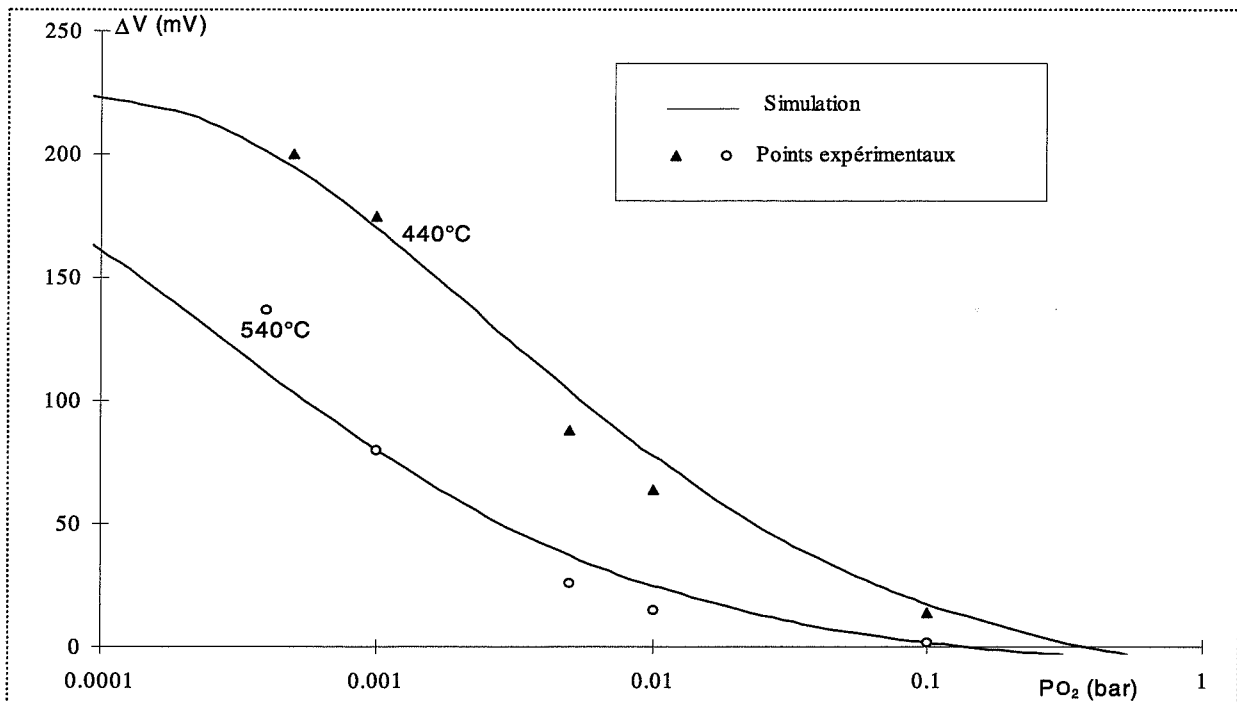


Figure V-10.a : Comparaison entre les points expérimentaux et les résultats de la simulation à 440°C et 540°C (expression {11}) en fonction de la pression d'oxygène.

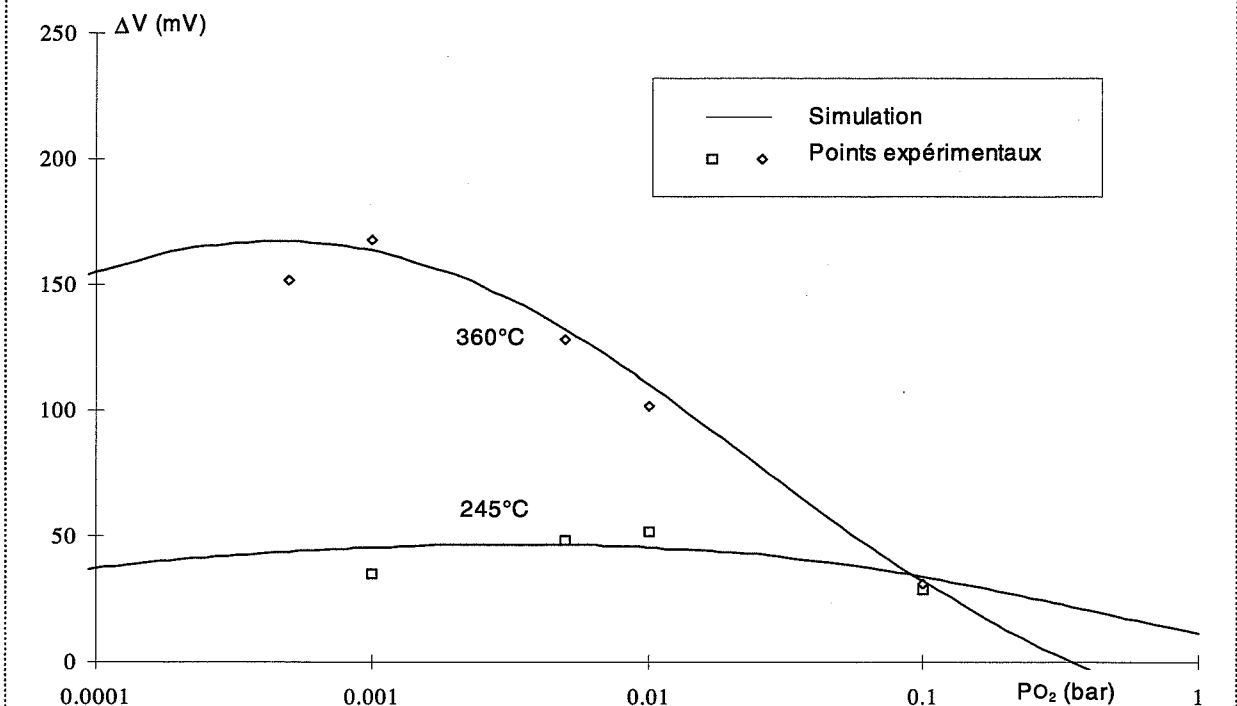
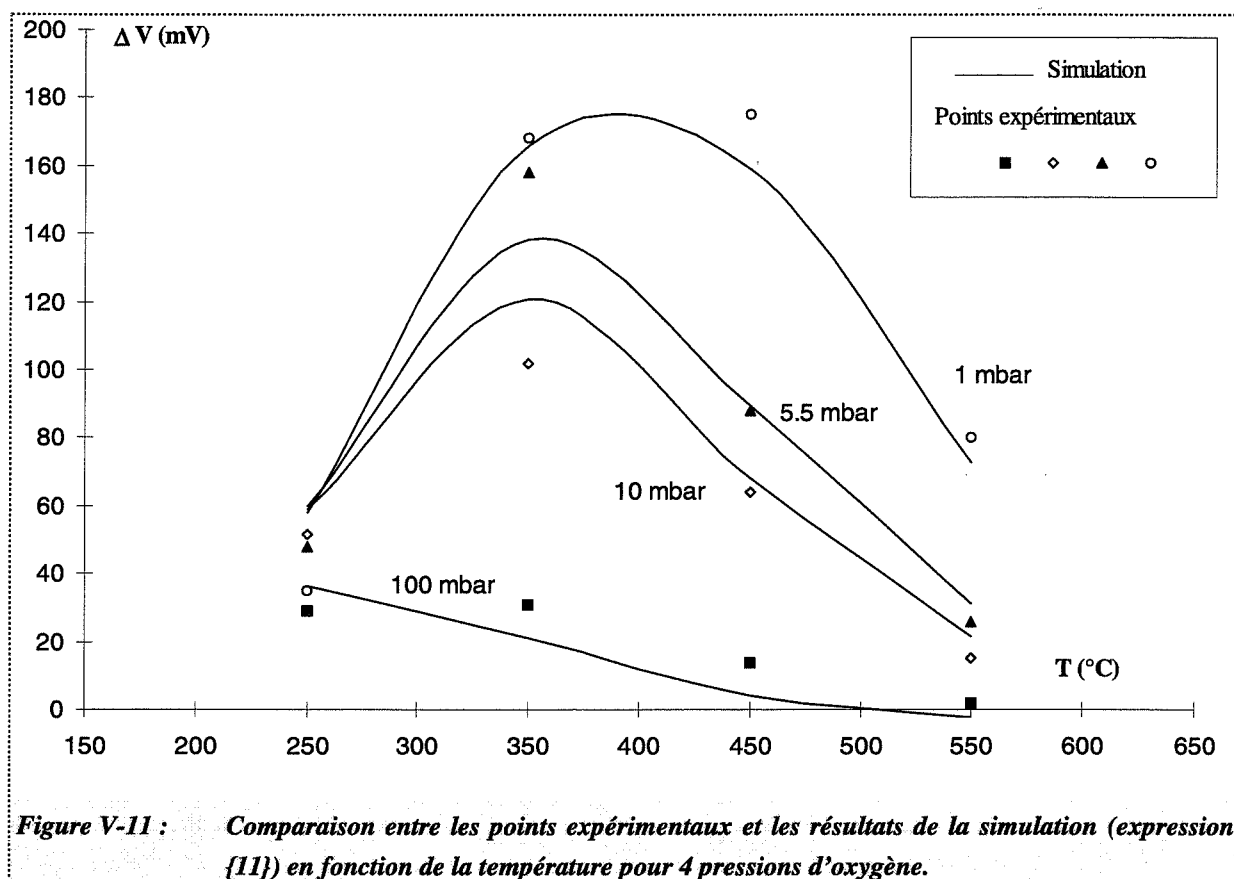


Figure V-10.b : Comparaison entre les points expérimentaux et les résultats de la simulation à 245°C et 360°C (expression {11}) en fonction de la pression d'oxygène.



En guise de conclusion, à propos de cette modélisation des phénomènes en présence d'oxygène, nous pouvons dire que les résultats obtenus à partir de la simulation proposent une représentation satisfaisante du comportement observé par l'expérience. Le modèle de l'électrode idéalement polarisable nous a permis de considérer la chimisorption de l'oxygène comme l'étape essentielle à l'origine du potentiel développé au niveau des électrode métalliques. Cette approche est en phase avec les théories électrochimiques élaborées pour expliquer les phénomènes ne relevant pas de l'équilibre entre l'électrolyte solide et le gaz. L'hypothèse faite de la présence de deux espèces oxygène chimisorbées à la surface des métaux peut s'expliquer à partir de la catalyse. Enfin, les calculs effectués se réfèrent aux potentiels développés au niveau des zones de charges d'espace créées de part et d'autre d'une jonction imperméable.

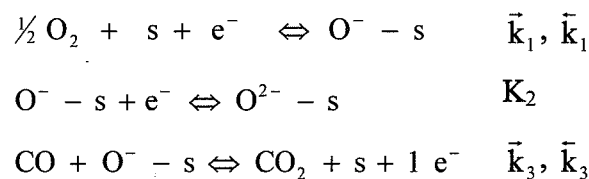
### V.2.3 Modélisation en présence de CO, NO et NO<sub>2</sub>

---

#### ☛ Modélisation en présence de CO :

Le modèle précédent a été étendu aux phénomènes observés en présence de CO. A partir de ce modèle, nous avons calculé la variation de potentiel après injection de CO dans le mélange. Le mécanisme réactionnel est le modèle d'Eley-Rideal qui fait réagir le CO en phase gazeuse avec l'oxygène adsorbé soit, dans notre cas, avec l'espèce mobile (O<sup>-</sup>-s) à la surface du métal. Comme le système est ouvert, c'est à dire qu'il "pompe" en permanence l'espèce (O<sup>-</sup>-s) à la surface du métal, la résolution du système ne relève plus du domaine de l'équilibre mais de la cinétique. On exprime alors la concentration de (O<sup>-</sup>-s) à l'état stationnaire. Pour cela, on utilise les constantes cinétiques des différentes réactions. Dans notre cas on fera l'hypothèse que la seconde réaction est très rapide et peut être considérée comme à l'équilibre.

Le système est donc le suivant :



Où  $\vec{k}_1$  et  $\bar{k}_1$  représentent respectivement les constantes cinétiques des réactions concernées.

On calcule le degré de recouvrement de l'espèce O<sup>-</sup>-s à l'état stationnaire :

$$\frac{d\theta_1}{dt} = \bar{v}_1 - \vec{v}_1 - \bar{v}_3 + \vec{v}_3 = 0$$

Dans le cas du CO, on considère la vitesse de la réaction inverse de réduction du CO<sub>2</sub> en CO comme très faible et donc négligeable. L'expression {9} qui lie  $\theta_2$  à  $\theta_1$  reste valable.

On obtient l'expression suivante de  $\theta_1$  en fonction de  $P_{O_2}$ ,  $P_{CO}$  et  $T$  :

$$\theta_1 = \frac{\bar{k}_1 P_{O_2}^{1/2}}{\bar{k}_1 + \bar{k}_1 P_{O_2}^{1/2} + \bar{k}_3 P_{CO} + \bar{k}_1 K_2 P_{O_2}^{1/2}} \quad \{13\}$$

L'expression de la différence de potentiel aux bornes du capteur reste la même :

$$\Delta V = (\alpha \theta_1)_{Pt}^2 - (\alpha \theta_1)_{Au}^2 \quad \{14\}$$

La modélisation a pu être effectuée en donnant des valeurs aux différents paramètres de l'expression {14}. Ces derniers ont été choisis en fonction des constantes d'équilibre obtenues pour la modélisation sous oxygène. Les valeurs absolues des énergies d'activation des sens directs et inverses sont conformes aux signes des enthalpies de formation des deux espèces adsorbées de l'oxygène, à savoir :

$$\Delta H < 0 \Rightarrow \bar{E} < \bar{E}$$

$$\Delta H > 0 \Rightarrow \bar{E} > \bar{E}$$

L'activité catalytique au niveau du platine étant plus élevée qu'au niveau de l'or, on a aussi :

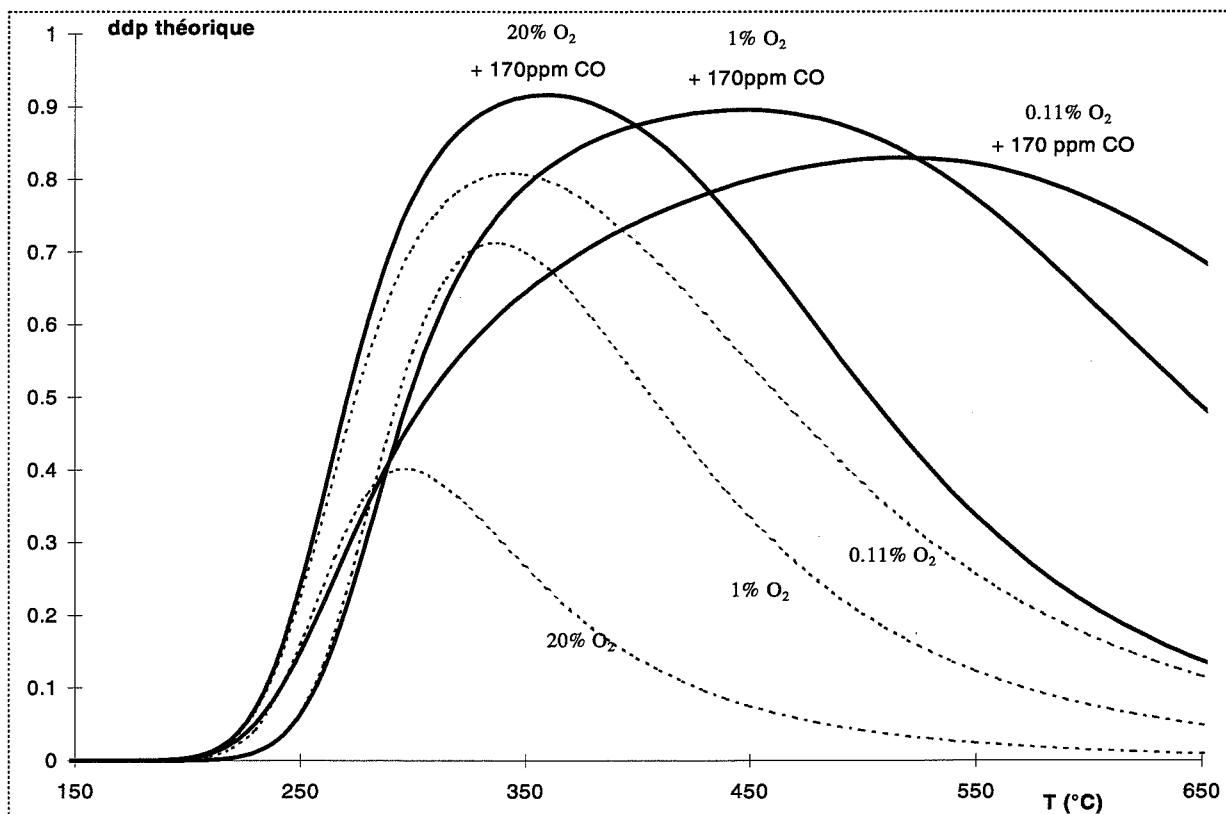
$$\bar{k}_{3 \text{ platine}} > \bar{k}_{3 \text{ or}}$$

Les résultats des courbes de simulation qui sont présentés ont été obtenues à partir des valeurs suivantes (tableau V-2) de l'ensemble des paramètres.

La figure V-12 montre les résultats qui peuvent être obtenus à partir de la simulation pour l'expression {14} si on injecte une pression partielle de CO de 170 ppm dans un mélange contenant soit 20%, soit 1% ou soit 0,11% d'oxygène. Les courbes sont données pour des valeurs de  $\alpha_{Au}$  et  $\alpha_{Pt}$  égales à 1. Elles sont donc comprises entre 0 et 1.

	Platine	Or
$\bar{E}_1$ (kJ/mol)	70	172
$\bar{k}_1^\circ$ (s <sup>-1</sup> )	9,3 10 <sup>4</sup>	6 10 <sup>5</sup>
$\bar{E}_1$ (kJ/mol)	22	60
$\bar{k}_1^\circ$ (s <sup>-1</sup> )	1.3	1,1
$\Delta H_1$ (kJ/mol)	48	112
$k_1^\circ$ (s <sup>-1</sup> )	6,9 10 <sup>4</sup>	57 10 <sup>4</sup>
$\Delta H_2$ (kJ/mol)	-220	-220
$k_2^\circ$ (s <sup>-1</sup> )	1,1 10 <sup>-11</sup>	1,1 10 <sup>-11</sup>
$\bar{E}_3$ (kJ/mol)	16,7	33,4
$\bar{k}_3^\circ$ (s <sup>-1</sup> )	2 10 <sup>4</sup>	1,5 10 <sup>4</sup>

**Tableau V-2.**



**Figure V-12 :** Evolution théorique de la différence de potentiel aux bornes d'un capteur en fonction de la température (expression [14],  $\alpha_{Au} = \alpha_{Pt} = 1$ ) pour 3 pressions d'oxygène en absence de CO et en présence de 170 ppm de CO.



Du point de vue de la forme des courbes de réponses sous CO, on voit que ces dernières sont assez proches des courbes expérimentales présentées sur la figure V-1. On constate que cette simulation reproduit bien une diminution du signal sous CO à basse température, et une augmentation de ce même signal à haute température, lorsqu'on diminue la concentration d'oxygène.

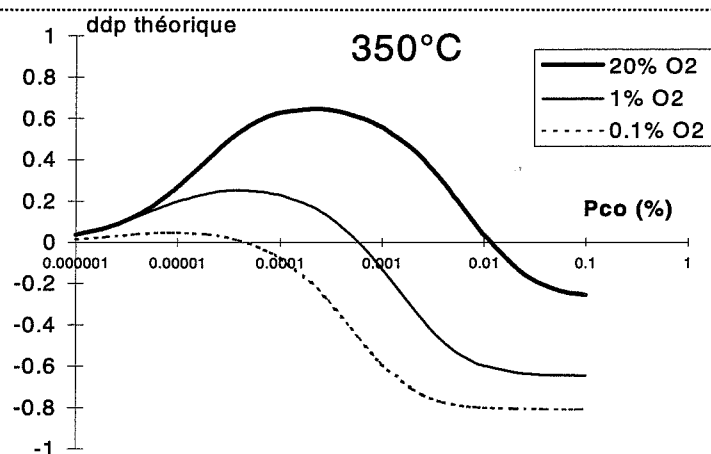
Les trois graphiques des figures V-13.a, V-13.b et V-13.c confirment ce point particulier en proposant les résultats obtenus à partir de l'expression {14} pour les trois mêmes concentrations en oxygène (20%, 1% et 0,11%), à trois températures (350°C, 550°C et 750°C), en faisant varier la pression partielle de CO dans le mélange. Les ddp représentées correspondent aux différences entre la ddp calculée sous CO et la ddp calculée sous air.

Ces résultats, qui ne peuvent pas être comparés avec des expériences, nous permettent d'appréhender le comportement du capteur en fonction de la température.

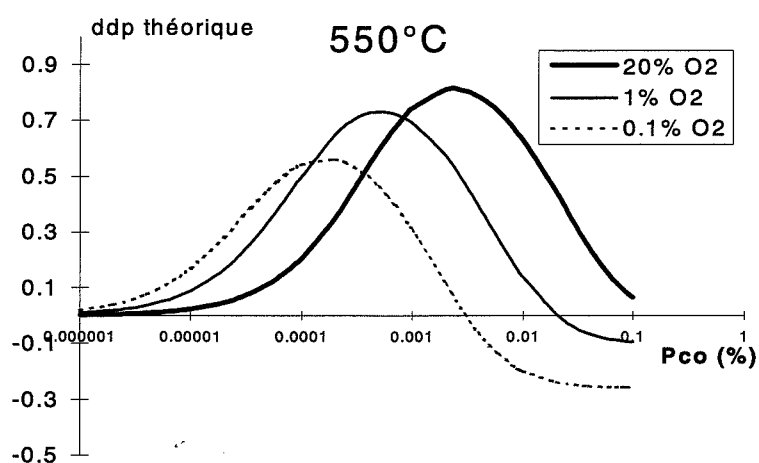
On voit que le signal passe par un maximum en fonction de la concentration en CO de la même façon que dans le cas de l'oxygène. A basse température et à concentration fixe en CO on voit que le signal diminue et change de signe lorsqu'on va diminuer la pression partielle en oxygène. En revanche, quand on élève la température, le signal va avoir tendance à augmenter lorsque la concentration en oxygène diminue dans une première gamme de concentrations en CO (< 1000 ppm à 550°C et < 10000 ppm à 750°C). Dans la gamme de concentrations supérieure le signal va diminuer.

Nous avons aussi simulé la réponse du capteur en fonction de la concentration de CO pour quatre températures : 450°C, 500°C, 550°C et 600°C. Les courbes de la figure V-14 montrent les résultats obtenus pour une concentration en oxygène de 20%. Nous avons dans ce cas représenté le  $\Delta V$  issu de l'expression {14} en donnant une valeur moyenne à  $\alpha_{Au}$  et  $\alpha_{Pt}$ .

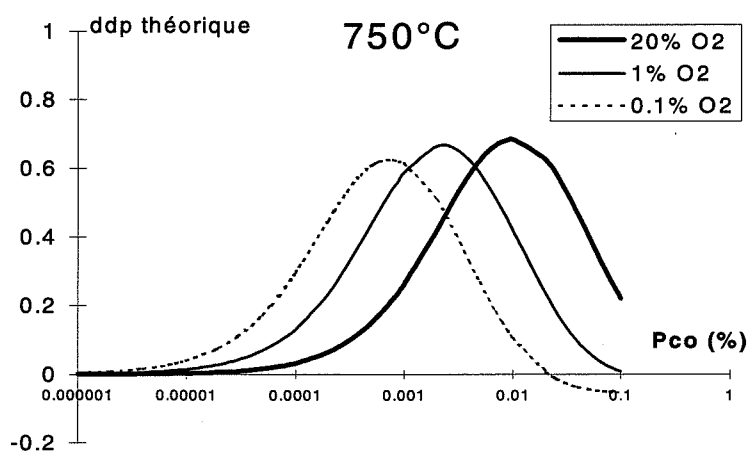
Si on compare ces courbes avec les résultats expérimentaux présentés dans le chapitre précédent figure IV-14 (en médaillon sur la figure V-14), on peut noter que les variations obtenues sont assez proches de la réalité avec, pour les températures supérieures à 450°C, des courbes qui se décalent en translation sur l'axe des abscisses.



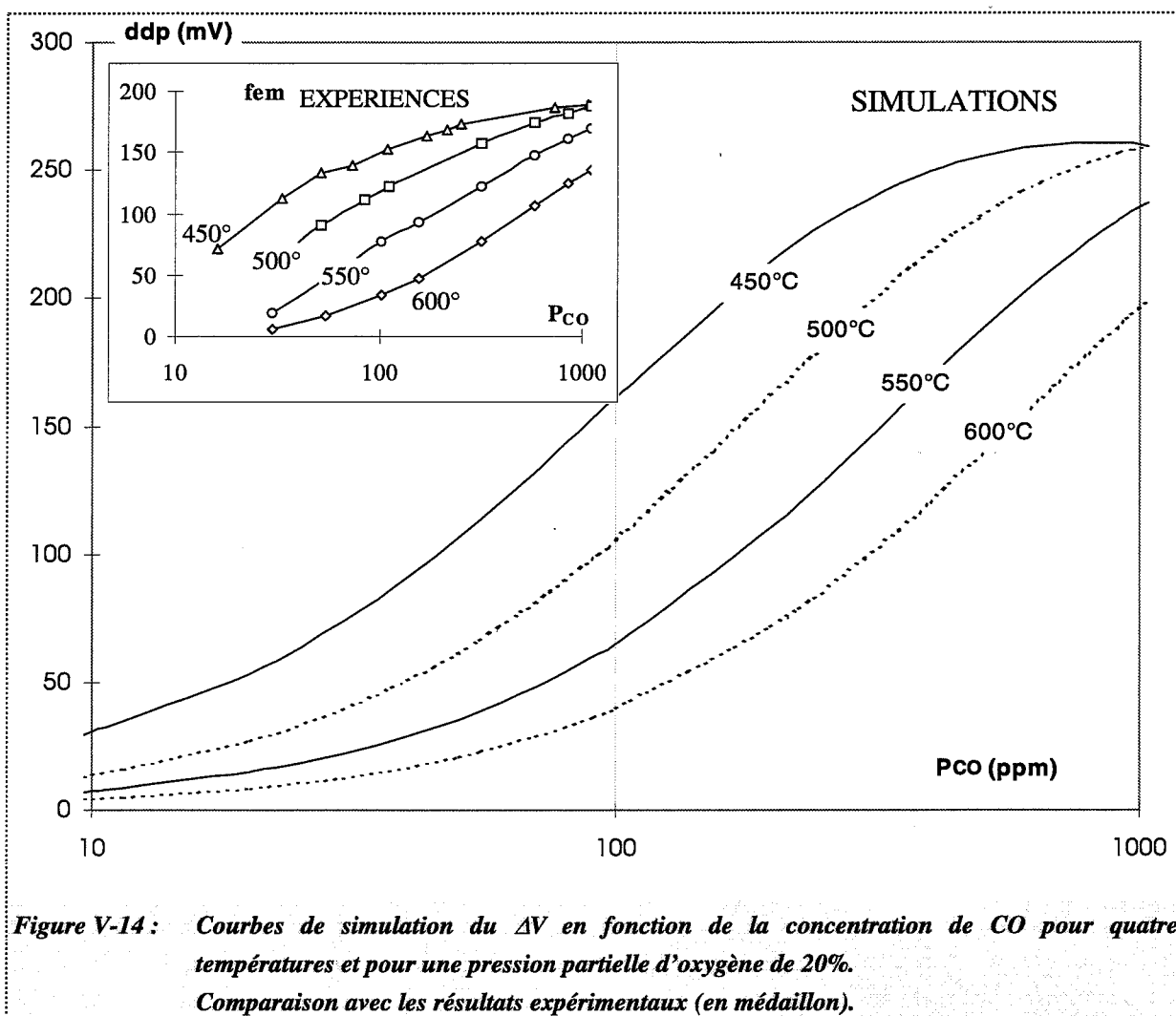
**Figure V-13.a :** Evolution théorique de la différence de potentiel aux bornes d'un capteur à 350°C, en fonction de la concentration de CO, pour 3 pressions d'oxygène (expression {14},  $\alpha_{Au} = \alpha_{Pt} = 1$ ).



**Figure V-13.b :** Evolution théorique de la différence de potentiel aux bornes d'un capteur à 550°C, en fonction de la concentration de CO, pour 3 pressions d'oxygène (expression {14},  $\alpha_{Au} = \alpha_{Pt} = 1$ ).



**Figure V-13.c :** Evolution théorique de la différence de potentiel aux bornes d'un capteur à 750°C, en fonction de la concentration de CO, pour 3 pressions d'oxygène.

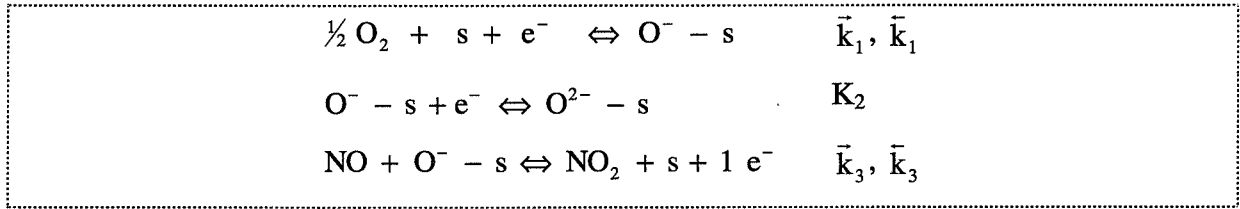


**Figure V-14 :** Courbes de simulation du  $\Delta V$  en fonction de la concentration de CO pour quatre températures et pour une pression partielle d'oxygène de 20%.  
 Comparaison avec les résultats expérimentaux (en médaillon).

Ce mécanisme sous CO, qui est le plus simple qui puisse être proposé à partir du modèle élaboré sous oxygène, nous a donc permis d'obtenir une représentation de la différence de potentiel aux bornes du capteur qui est conforme aux sens de variations observés par l'expérience en fonction de la température et de la concentration de CO dilué dans l'air. Nous avons vu que les résultats de la simulation reproduisaient aussi certaines tendances observées lorsqu'on diminue la concentration d'oxygène et qu'ils permettaient de prévoir le comportement global du capteur en fonction des trois variables :  $P_{CO}$ ,  $P_{O_2}$  et la température.

#### ☛ Modélisation en présence de NO et NO<sub>2</sub> :

Comme pour le CO, nous avons traité le cas de la présence de gaz tels que NO et NO<sub>2</sub> en faisant réagir l'espèce en phase gazeuse avec l'oxygène adsorbé. Pour les deux gaz nous avons résolu le système suivant en calculant la concentration de O<sup>-</sup>s à l'état stationnaire :



Les calculs sont du même type que ceux obtenus sous CO. Nous obtenons ainsi une expression globale de  $\theta_1$  qui s'écrit, en fonction de  $P_{\text{O}_2}$ ,  $P_{\text{NO}}$ ,  $P_{\text{NO}_2}$  et T:

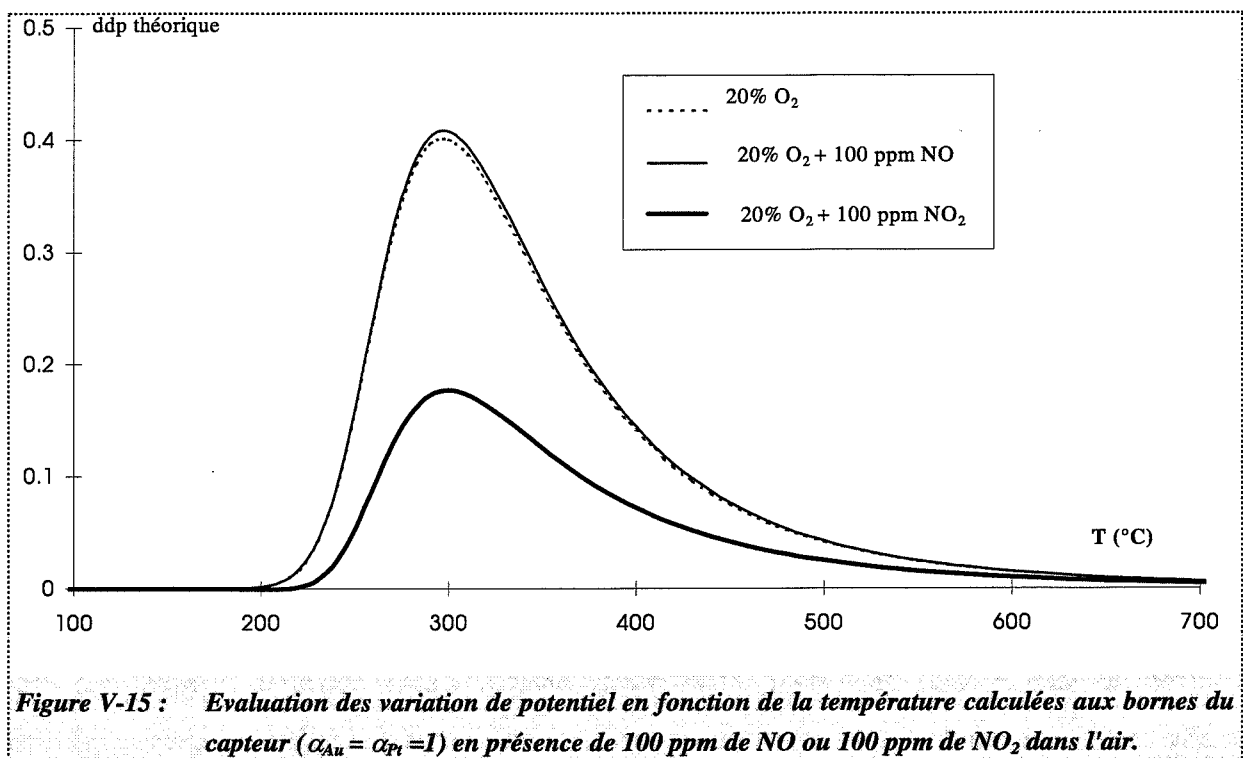
$$\theta_1 = \frac{\bar{k}_1 P_{\text{O}_2}^{1/2} + \bar{k}_3 P_{\text{NO}_2}}{\bar{k}_1 + \bar{k}_3 P_{\text{NO}} + (\bar{k}_1 P_{\text{O}_2}^{1/2} + \bar{k}_3 P_{\text{NO}_2})(1 + K_2)} \quad \{15\}$$

Cette expression permet d'exprimer de façon générale le degré de recouvrement de  $\text{O}^-$ -s pour notre système de base soumis à la présence de gaz réducteurs et oxydants.

Nous avons traité cette expression en considérant que lorsqu'on injecte uniquement du NO dans le mélange, la vitesse de la réaction de réduction de  $\text{NO}_2$  en NO était très faible. A l'inverse, dans le cas de  $\text{NO}_2$  la vitesse de la réaction d'oxydation de NO en  $\text{NO}_2$  sera négligée. Des essais de courbes de simulation ont été effectués à partir de l'expression {14} dans laquelle nous avons substitué la valeur de  $\theta_1$  par la nouvelle valeur obtenue ci-dessus. Les paramètres des deux réactions de formation des espèces oxygène en phase adsorbée sont les mêmes que précédemment, seules changent les valeurs des constantes cinétiques de la réaction 3. Ces nouveaux paramètres sont donnés dans le tableau suivant :

	Platine	Or
$\bar{E}_3$ (kJ/mol)	12	30
$\bar{k}_3^0$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$4,5 \cdot 10^3$	$4.1 \cdot 10^2$
$\bar{E}_3$ (kJ/mol)	70	65
$\bar{k}_3^0$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$69 \cdot 10^6$	$69 \cdot 10^6$

Les graphiques de la figure V-15 présentent les résultats obtenus à partir de la simulation mathématique. On voit que pour une pression partielle d'oxygène de 20%, le signal obtenu en présence de  $\text{NO}_2$  est beaucoup plus faible que sous air. La variation du signal va ainsi être négative. Par contre en présence de  $\text{NO}$  le signal obtenu ne varie presque pas par rapport à l'air. Ce qui entraîne une très faible variation dans tout le domaine de température.

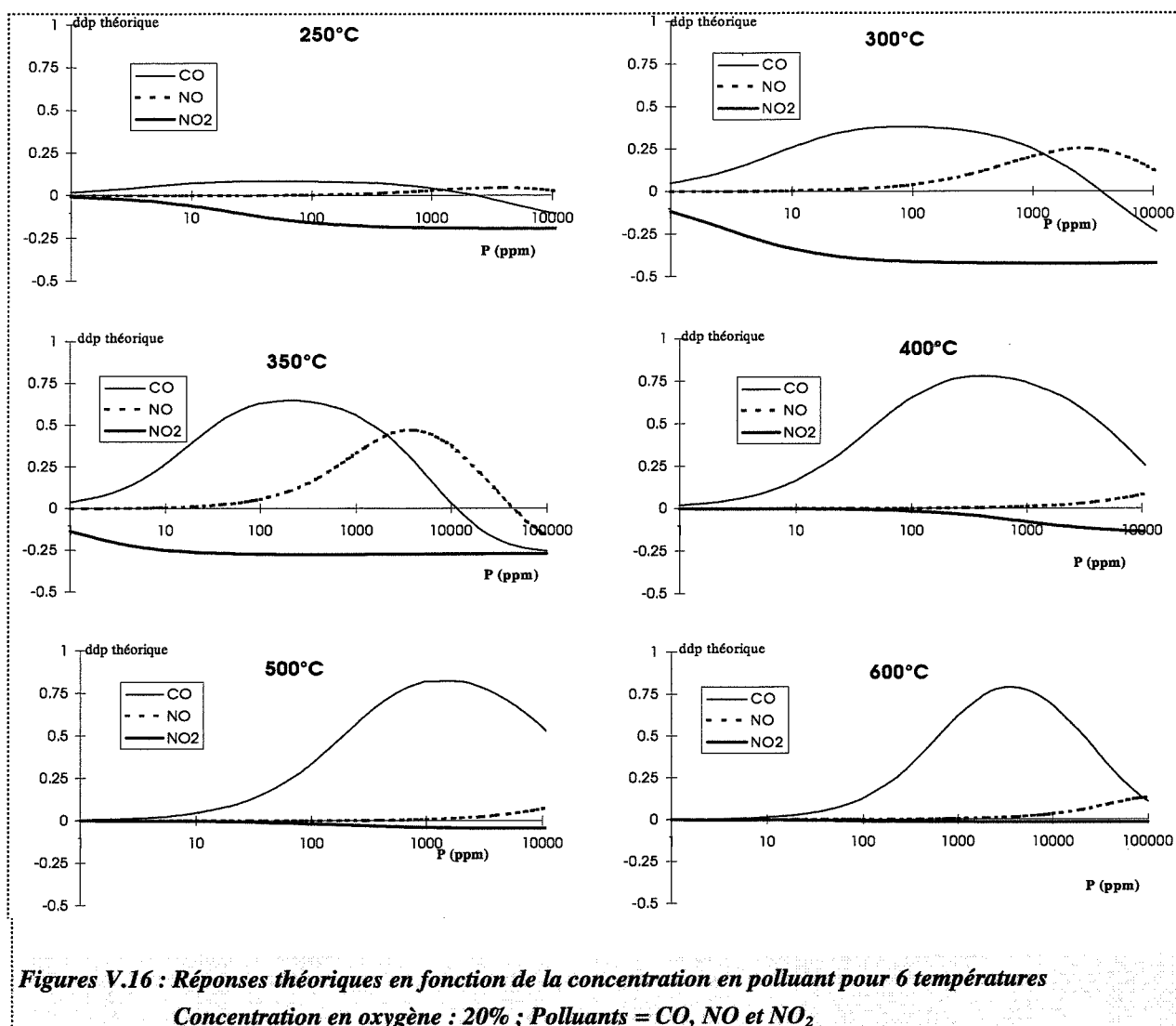


#### ☛ Bilan des simulations de la réponse du capteur à l'action de $\text{CO}$ , $\text{NO}$ et $\text{NO}_2$

Les graphiques suivants montrent l'évolution de la réponse du capteur (signal sous polluant moins signal sous air) en fonction de la concentration de polluant dilué dans de l'air (20%  $\text{O}_2$ ) pour 6 températures : 250, 300, 350, 400, 500, et 600°C.

Ces résultats reproduisent de façon assez satisfaisante le comportement du capteur vis-à-vis des trois gaz cités et pour l'ensemble des températures. On voit que le  $\text{NO}_2$  entraîne une réponse négative à basse température. Cette sensibilité passe par un maximum entre 250 et 350°C puis diminue pour devenir nulle à haute température. Sous  $\text{NO}$  le signal oscille autour de zéro à basse température avec des valeurs positives ou négatives selon la concentration en gaz. A haute température, le signal est pratiquement nul excepté aux fortes concentrations en

NO pour lesquelles il peut être négatif. Enfin nous avons déjà confirmé au début de cette partie, la bonne reproduction du comportement sous CO.



## Conclusions

Cette étude, initiée à partir de l'observation de l'influence de la concentration de l'oxygène dans le mélange, nous a amené à proposer un mécanisme réactionnel basé sur une simple interaction entre l'oxygène et l'électrode métallique. Il n'est donc plus question de parler d'électrochimie, puisque nous ne prenons pas en compte, dans ce modèle, un éventuel échange de matière entre la phase gazeuse et l'électrolyte solide.

Nous avons choisi d'appliquer le modèle de l'électrode idéalement polarisable à notre système, en considérant alors l'électrolyte comme un diélectrique, capable d'accumuler et d'équilibrer ses charges avec celles développées par l'oxygène à son interface avec l'électrode métallique.

Les calculs nous ont permis de montrer qu'il était nécessaire de faire intervenir deux espèces oxygène adsorbées à la surface de l'électrode, à deux degrés d'oxydation différents. L'une d'elles, très mobile, va être responsable de la variation de potentiel développée au niveau de l'électrolyte solide. Nous avons vu que le modèle pouvait reproduire avec satisfaction le comportement du capteur observé en fonction de la concentration d'oxygène dans un grand domaine de température.

Cette même espèce va de plus réagir avec des gaz réducteurs ou oxydants à la surface des électrodes. La réponse sous gaz peut alors être expliquée simplement par l'interaction de ces gaz avec l'espèce oxygène adsorbée qui va dépendre des propriétés catalytiques de chacun des métaux d'électrode. Nous avons pu retrouver, par nos calculs, un comportement proche des résultats expérimentaux dans le cas de CO, NO et NO<sub>2</sub>.

Enfin, un des points importants de ce modèle concerne le rôle des métaux dans le processus global qui est à l'origine du potentiel. Le platine est, dans cette approche, une sorte d'électrode de référence. En effet, sa facilité à dissocier l'oxygène entraîne que l'oxygène est sans cesse (et très rapidement) renouvelé à sa surface et ce malgré qu'il favorise les réactions d'oxydoréduction. Pour les gaz réducteurs ou oxydants, le degré de recouvrement de l'oxygène, et donc le potentiel qu'il induit, va peu varier en leur présence. En revanche, l'or qui est moins apte à adsorber de l'oxygène, va être très sensible à une réaction d'oxydoréduction qui va se dérouler à sa surface, et ce malgré son faible pouvoir catalytique. Le potentiel va ainsi fortement varier du côté de l'or.

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Au cours de ce travail, nous avons été amenés à étudier un capteur de gaz original de type potentiométrique comportant deux électrodes localisées dans la même atmosphère gazeuse.

Dans une première partie, nous nous sommes attachés à mieux définir les performances du capteur en fonction du choix des matériaux utilisés et des conditions d'élaboration de l'élément sensible. Pour répondre à un développement technologique entrepris par ailleurs, nous avons largement exploré des techniques de préparation en couches épaisses.

Les caractéristiques physico-chimiques de ces couches ont permis de montrer que la composition des encres, que la nature des traitements thermiques et chimiques du matériau comme le traitement au  $\text{SO}_2$ , ont une grande influence sur les performances électriques du capteur, à savoir l'impédance du matériau et l'amplitude des forces électromotrices recueillies en présence de gaz.

Sur la base de ces résultats, nous avons opté pour une encre dont la composition est de 60% en alumine bêta, de 40% en verre et avec un recuit réalisé à  $900^\circ\text{C}$ .

Les performances électriques d'un tel capteur ont été évaluées en présence d'air, de  $\text{CO}$ , de  $\text{NO}$  et de  $\text{NO}_2$  entre  $200$  et  $700^\circ\text{C}$ . Les résultats obtenus montrent tout l'intérêt d'un tel dispositif pour une détection sélective du  $\text{CO}$  si les températures de fonctionnement sont supérieures à  $450^\circ\text{C}$  et pour une détection sélective du  $\text{NO}_2$  si les températures de fonctionnement sont inférieures à  $400^\circ\text{C}$ .

Les forces électromotrices mesurées sous air à basse température mettent par ailleurs en évidence le rôle de l'oxygène dans cette zone de température.



Sur le plan de l'interprétation des résultats, ce dernier point apparaît comme extrêmement important puisqu'il remet en cause le modèle cinétique précédemment développé par E. Fascetta et qui exploite un équilibre électrochimique associé à un effet catalytique différent sur l'or et le platine.

Dans le but de proposer de nouvelles solutions à ce type de problèmes, nous nous sommes ainsi engagés dans différentes études prospectives.

La première concerne une meilleure évaluation de propriétés catalytiques de deux métaux utilisés comme électrodes. Si les résultats obtenus sous CO, NO et NO<sub>2</sub> confirment des différences importantes au niveau de l'activité catalytique des deux métaux, ils ne permettent pas cependant de faire une corrélation directe entre les forces électromotrices mesurées et ces différences d'activité.

Compte tenu de ces résultats, nous avons alors focalisé notre action sur le rôle exact de l'oxygène sur de telles structures. La complexité des courbes obtenues en fonction de la température et de la pression d'oxygène montre toute l'importance et le rôle de ce gaz sur le comportement électrique d'une telle structure.

Il apparaissait dès lors indispensable d'interpréter un tel phénomène. Cela est apparu possible en associant l'effet électrique obtenu à des espèces oxygénées chimisorbées et dont la concentration est différente sur les deux métaux. Ces espèces chargées, à l'origine d'un effet capacitif dans l'électrolyte solide, génèrent aussi un potentiel différent sur chaque électrode.

Pour rendre compatible un tel modèle avec nos résultats relatifs à l'oxygène, il est apparu nécessaire de proposer un modèle de chimisorption s'appuyant sur l'existence d'au moins deux espèces chimisorbées. Une telle condition permet alors de respecter d'une part un processus global de chimisorption exothermique et d'autre part les lois d'évolution observées expérimentalement avec la pression d'oxygène et la température.

Ce résultat permet ainsi de faire apparaître une espèce oxygénée chimisorbée faiblement liée au solide. Cette espèce à l'origine du potentiel observé peut être rendue comme responsable de l'activité catalytique de ces métaux.

Pour confirmer une telle hypothèse, nous nous sommes proposés d'interpréter les résultats obtenus en présence de CO, de NO ou de NO<sub>2</sub> à partir d'une réaction entre ces gaz et cette espèce oxygénée faiblement liée.

Le modèle cinétique proposé a été testé par une simulation mathématique et les résultats ainsi obtenus sont parfaitement compatibles avec nos résultats expérimentaux. Ils permettent en particulier de retrouver l'aspect sélectif vis-à-vis du CO à haute température et vis-à-vis du NO<sub>2</sub> à basse température.

De façon générale, ce modèle qui apporte une solution satisfaisante pour ce type de capteur met en évidence un rôle particulier pour l'électrolyte solide qui ne réagit pas directement avec les gaz à détecter. Cela permet alors d'imaginer des systèmes identiques utilisant d'autres matériaux conducteurs ioniques plus performants sous l'angle de la sensibilité liée à la concentration en espèces mobiles, du temps de réponse lié à la mobilité des espèces, ainsi que de la stabilité et de la valeur d'impédance.

Pour confirmer certaines de nos hypothèses, il serait intéressant de réaliser par thermodésorption ou par potentiel de surface, une étude de l'adsorption de l'oxygène sur les métaux utilisés comme électrodes. Une telle étude étendue à d'autres métaux autres que l'or ou le platine pourrait alors permettre de mieux optimiser le choix des électrodes du capteur et d'en améliorer la sensibilité et la sélectivité.



## **ANNEXE A-1 :**

### **Programme Brite-Euram**

#### ***« Econox » : Capteurs de gaz et traitement du signal associé pour l'application automobile***

Le développement d'un prototype de capteur a été réalisé dans le cadre d'un contrat de recherche financé par la communauté européenne. Ce projet est une partie d'un grand programme de recherche et développement dont l'objectif est la réduction des émissions de base de l'automobile. Le sujet concerne le développement d'un capteur de gaz, permettant une évaluation de la qualité de l'air dans l'habitacle de la voiture afin de gérer un système de protection contre l'apparition de pics de pollution, mais aussi une faisabilité du suivi des principaux polluants à l'échappement.

Ce projet représente un investissement d'environ 2,8 Millions d'Ecus pris en charge à hauteur de 55% par la communauté européenne, le reste étant réparti entre les différents partenaires industriels. Les centres de recherches issus de l'université n'avancent aucuns fonds propres. Le coordinateur du projet est l'association Armines, gérante de la recherche contractuelle des Ecoles des Mines et qui représente le laboratoire de Saint-Etienne dont la contribution au projet se situe au niveau de la caractérisation des matériaux vis-à-vis de la détection des gaz, de l'aspect scientifique et du transfert technologique en général. Les autres partenaires sont :

- ☛ Le POLITECNICO de Turin (Université) : développement de nouveaux procédés d'élaboration de matériaux et du transfert technologique vers l'industrie.
- ☛ La société CORECI de Lyon : responsable de la fabrication de substrats pour le matériau sensible, d'un système électronique de commande et de tests de capteurs.
- ☛ Le Centre de Recherche de FIAT de Turin : responsable de l'application du capteur pour l'automobile à travers des tests in situ.

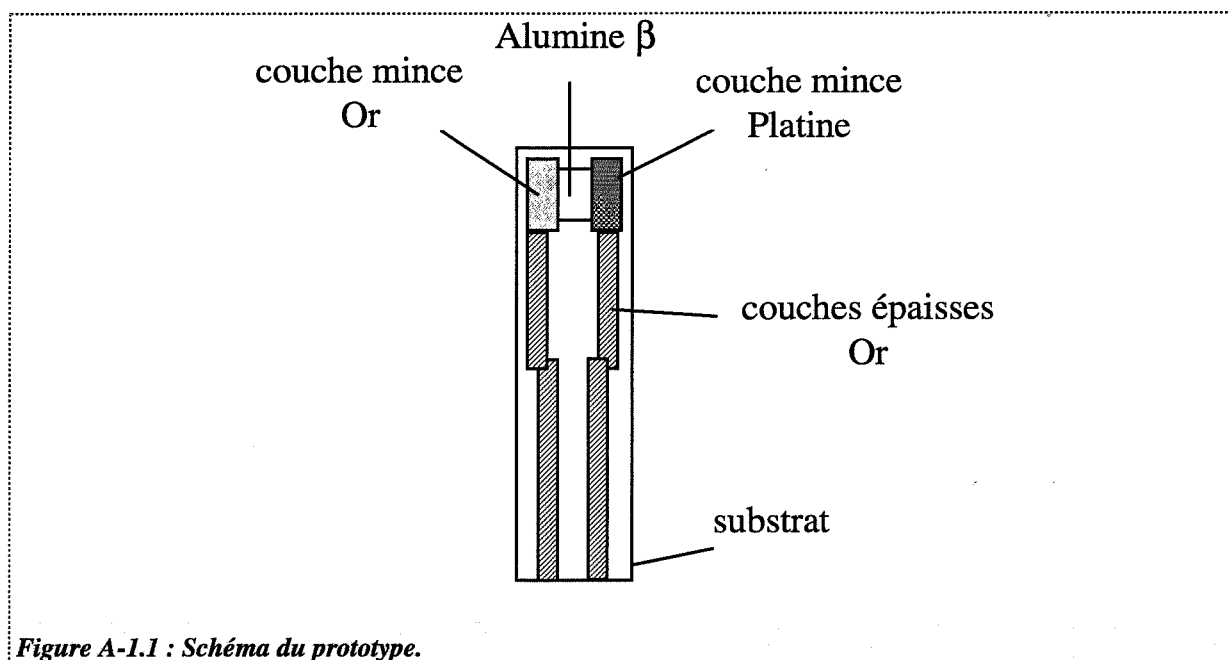
- ☛ Le Trinity College de Dublin (Université) : traitement du signal appliqué à des systèmes non linéaires.

La durée du contrat, débuté en Mai 1994, est de trois ans. Le laboratoire de Chimie-Physique des semi-conducteurs de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne a mis au point, dans le cadre d'un Diplôme d'Université de Recherche, un banc de tests de capteurs et de matériaux sensibles. Ce banc, réalisé par Jean-Claude Marchand, permet la génération et l'analyse de gaz tels que CO, NO et NO<sub>2</sub> ainsi que l'acquisition informatique des réponses des capteurs au cours du temps.

A l'issue des trois ans de ce projet, un certain nombre d'objectifs ont été réalisés, à savoir :

- ☛ le développement d'un procédé d'élaboration du matériau sous forme de couche épaisse dont le comportement en réponse est conforme au matériau fritté ;
- ☛ le développement d'un prototype de capteur avec son propre système de chauffage intégré ;
- ☛ le développement d'une carte électronique de régulation de température et d'acquisition du signal avec sortie analogique ;
- ☛ des résultats in situ (échappement) présentant une bonne corrélation entre des réponses à haute et basse températures du capteur et la présence de NO<sub>2</sub> et de CO, mais aussi que des temps de réponses compatibles avec l'application automobile ;
- ☛ des résultats in situ (habitable) pour un prototype de capteur utilisé au cours de trajets urbains.

Le schéma de la figure A-1.1 représente le prototype développé dans le cadre du contrat. Le substrat mesure environ 5 cm x 0,7 cm. La couche déposée mesure 0,6 cm x 0,6 cm. Les électrodes d'or et de platine sont déposées en couches minces par pulvérisation cathodique. Les pistes conductrices sont réalisées en couches épaisses à base d'or.



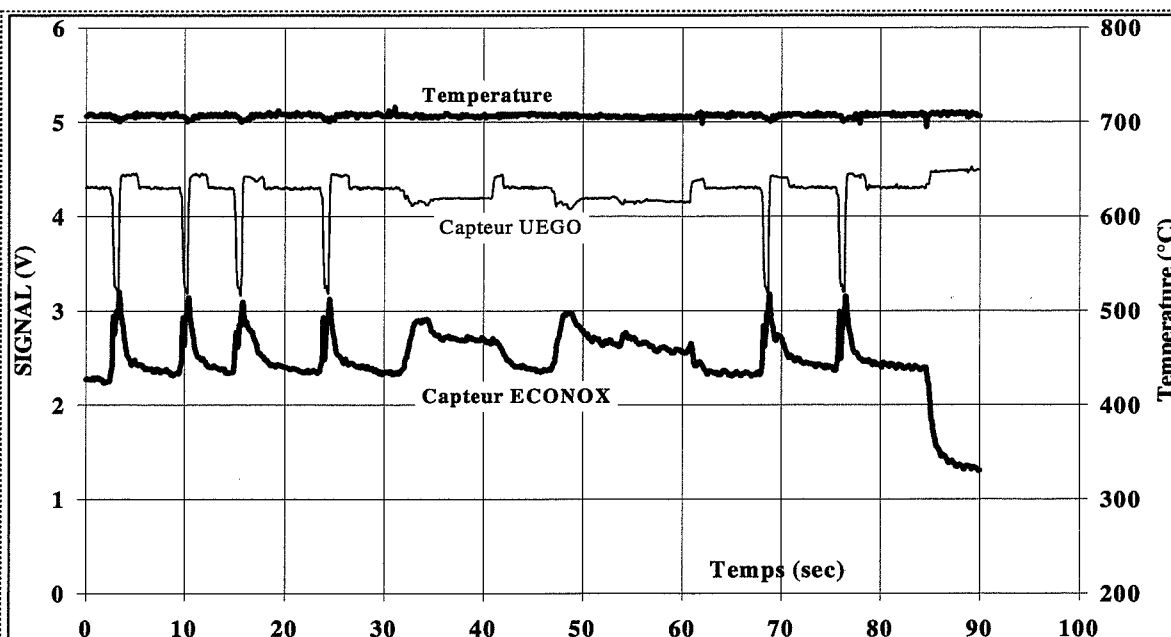
*Figure A-1.1 : Schéma du prototype.*

Les résultats de la figure A-1.2.a et A-1.2.b correspondent à deux essais en sortie d'échappement pour deux températures de fonctionnement du prototype (300°C et 700°C). Ces tests ont été réalisés par le CRF FIAT sur des bancs moteurs. Les graphiques reportent le signal analogique, compris entre 0 et 5 V, qui correspond au signal réel fourni par le capteur après amplification. Ce signal est fourni par la carte électronique. On trouve de plus la mesure de la température de fonctionnement du capteur et, à titre de comparaison, le signal fourni par une sonde à oxygène dite proportionnelle de type UEGO.

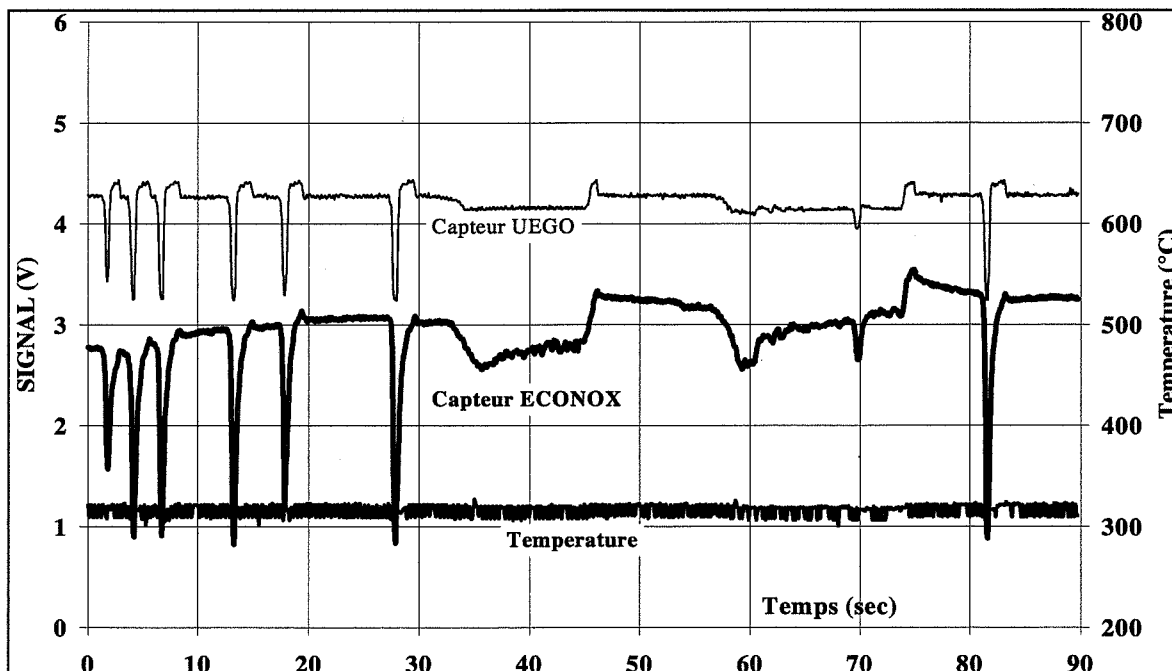
On constate que le capteur fournit une double information à basse et haute température avec des variations qui peuvent être soit négatives, soit positives dans des mêmes conditions de fonctionnement. Etant donné la complexité et la richesse du mélange gazeux en sortie d'échappement, il est difficile d'attribuer ces réponses à l'unique présence de  $\text{NO}_2$  ou de CO mais il est intéressant de voir que le comportement du capteur est conforme à nos attentes. De plus, les temps de réponses sont du même ordre de grandeur que pour une sonde à oxygène (une demi seconde environ).

A la suite de ce premier projet, une seconde proposition a été déposée auprès de la communauté européenne dans le but de poursuivre ce développement en intégrant des constructeurs automobiles. Ce projet « ECONOX II » a ainsi été reconduit pour trois ans à compter du mois de Janvier 1998. On y retrouve les mêmes partenaires que pour le premier

contrat auxquels s'ajoutent la société Microtel de Milan, impliquée dans le développement du substrat, et les constructeurs Renault et Volvo comme utilisateurs potentiels de capteurs.



**Figure A-1.2.a :** Réponse du capteur ECONOX en condition réelles de fonctionnement à environ 700°C en sortie d'échappement.



**Figure A-1.2.b :** Réponse du capteur ECONOX en condition réelles de fonctionnement à environ 300°C en sortie d'échappement.

## ANNEXE A-2 : Diagrammes de Nyquist

Cette étude nous a permis d'évaluer l'influence de la concentration d'oxygène et de la présence de CO sur l'impédance électrique d'une pastille d'alumine- $\beta$  frittée et traitée au SO<sub>2</sub>. Ce travail s'inscrit comme une étude de faisabilité de l'observation du comportement en fréquence de cette impédance pour caractériser des phénomènes d'ordre électrochimique. Nous avons mesuré dans toute la gamme de fréquence (de 5 Hz à 13 MHz) l'impédance de notre dispositif soumis à différentes atmosphères gazeuses.

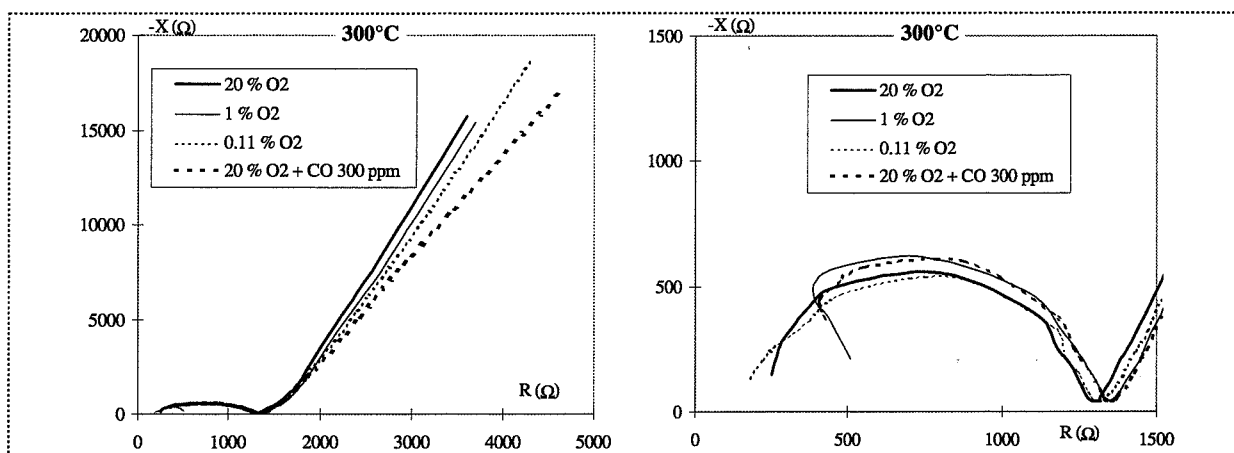
Nous avons étudié trois concentrations en oxygène, à savoir 20%, 1%, et 0,11% dans de l'azote ainsi qu'un mélange de 300 ppm de CO dans l'air. Ces essais ont été réalisés entre 250°C et 600°C en prenant un point en isotherme tout les 50°C. Nous avons ensuite tracé les diagrammes de Nyquist correspondants. L'ensemble des figures A-2.1 présente ces résultats pour trois températures qui correspondent à trois types de courbes distincts. Pour chaque température, deux graphiques ont été montrés pour distinguer un domaine haute fréquence (faibles valeurs de R et X) d'un domaine basse fréquence (R et X élevés).

Les courbes obtenues à 300°C sont intéressantes car elles mettent bien en évidence un premier arc de cercle à haute fréquence, attribué aux propriétés intrinsèques du matériau. On distingue, à plus basse fréquence, le début d'un second arc de cercle qui n'est pas complet mais qui correspond à la gamme de fréquence de l'appareil utilisé. On remarque que l'influence de l'atmosphère gazeuse est faible sur la figure de droite puisque les différents arcs de cercle sont presque confondus entre eux. En revanche, il semble que cette influence soit plus marquée sur le second arc de cercle.

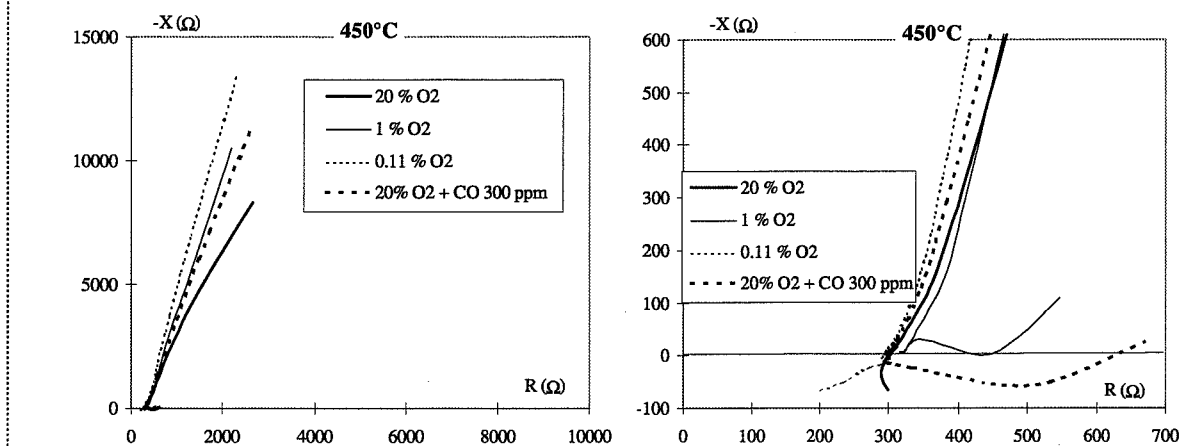
A 450°C, on retrouve cette variation sur les résultats obtenus à basse fréquence. Toutefois, il ne nous est plus possible d'identifier un demi arc de cercle à basse fréquence.



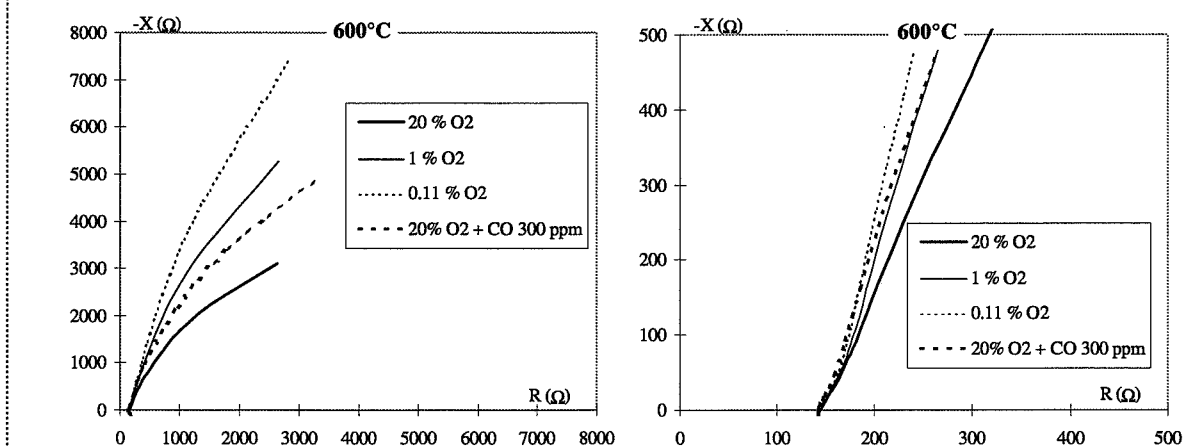
Il en va de même à 600°C avec toutefois une inversion du signe de  $-X$  à haute fréquence.



**Figures A-2.1.a :** Diagrammes de Nyquist basse fréquence (gauche) et haute fréquence (droite) à 300°C pour différentes atmosphères de mesure.



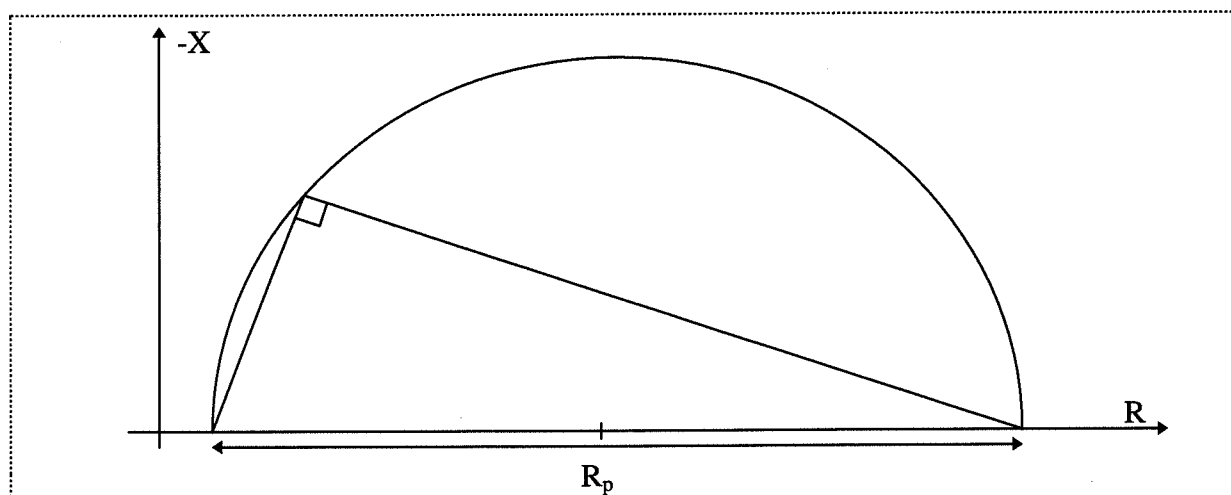
**Figures A-2.1.b :** Diagrammes de Nyquist basse fréquence (gauche) et haute fréquence (droite) à 450°C pour différentes atmosphères de mesure.



**Figures A-2.1.c :** Diagrammes de Nyquist basse fréquence (gauche) et haute fréquence (droite) à 600°C pour différentes atmosphères de mesure.

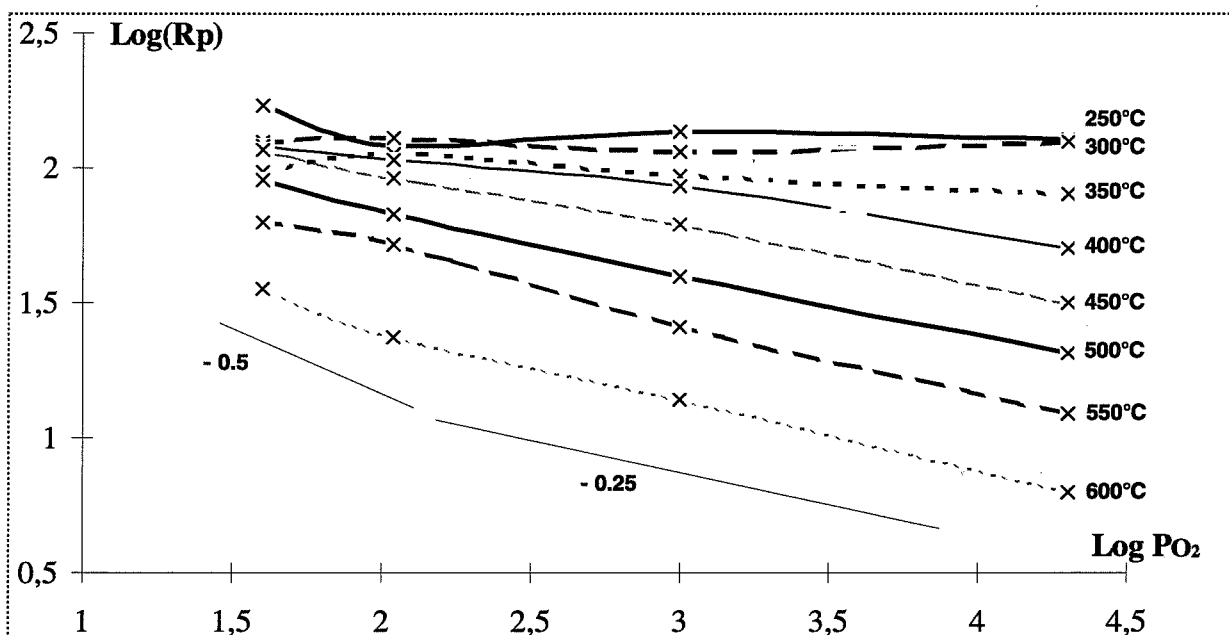
Par manque d'expérience de l'exploitation de tels résultats, nous n'avons pas voulu identifier ces phénomènes comme relevant d'une étape limitante précise située au niveau des joints de grains ou des électrodes. Cependant, il est apparu intéressant d'extrapoler ces résultats à plus basses fréquences afin d'évaluer les variations d'impédances induites par les différentes atmosphères. Pour cela, nous avons appliqué quelques règles de géométrie sur ces arcs de cercle :

Si on joint un point d'un cercle aux deux extrémités d'un diamètre, on obtient un triangle rectangle. A partir de nos arcs incomplets obtenus à basses fréquence, nous avons tracé la perpendiculaire à une droite passant par deux points de cet arc et, à l'intersection avec l'axe des parties réelles, nous avons déterminé le diamètre correspondant.



Cette opération nous a permis d'obtenir des valeurs de résistances  $R_p$  fonction des diverses conditions de température et de concentration en oxygène. La figure A-2.2 résume ces résultats en coordonnées Log-Log.

Cette représentation prouve qu'il est possible d'associer ces résultats avec certains phénomènes caractéristiques en électrochimie. Nous avons volontairement tracé en parallèle de ces courbes deux droites de coefficients  $-1/4$  et  $-1/2$  afin de montrer que certaines tendances peuvent être observées. En effet, la pente de ces courbes est représentative, en électrochimie, du nombre d'électrons échangés à l'électrode.



**Figure A-2.2 :** Variations de la résistance  $R_p$  en fonction de la concentration en oxygène pour différentes températures.

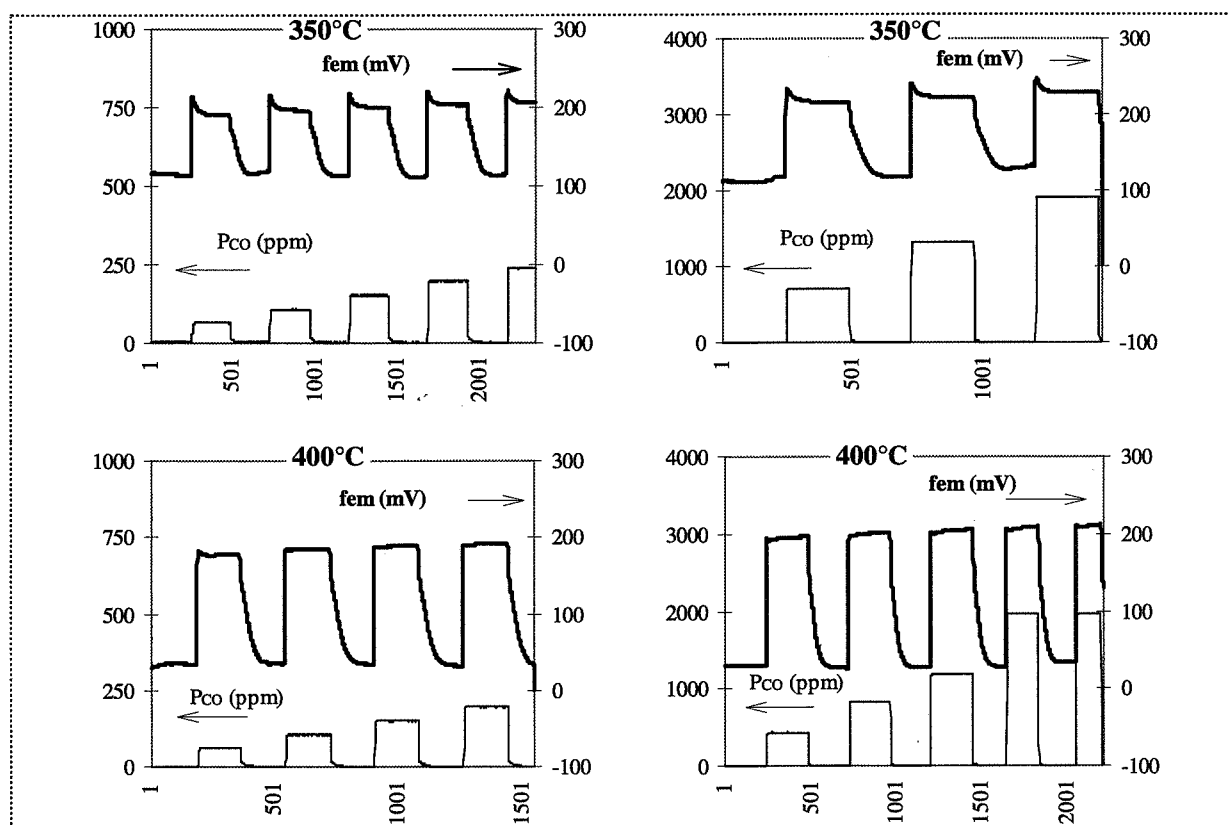
A partir de cette étude, nous pouvons conclure qu'il semble tout à fait possible de corréler les résultats de spectrométrie d'impédance complexe avec des phénomènes électrochimiques. Cependant, notre objectif n'était pas de définir ici les phénomènes mis en jeu dans notre système mais de démontrer que cette technique peut aider à la caractérisation de phénomènes électrochimiques. On peut donc espérer recueillir un plus grand nombre d'informations si on poursuit le même type de mesures à l'aide d'un spectromètre qui permet d'atteindre des fréquences encore plus basses.

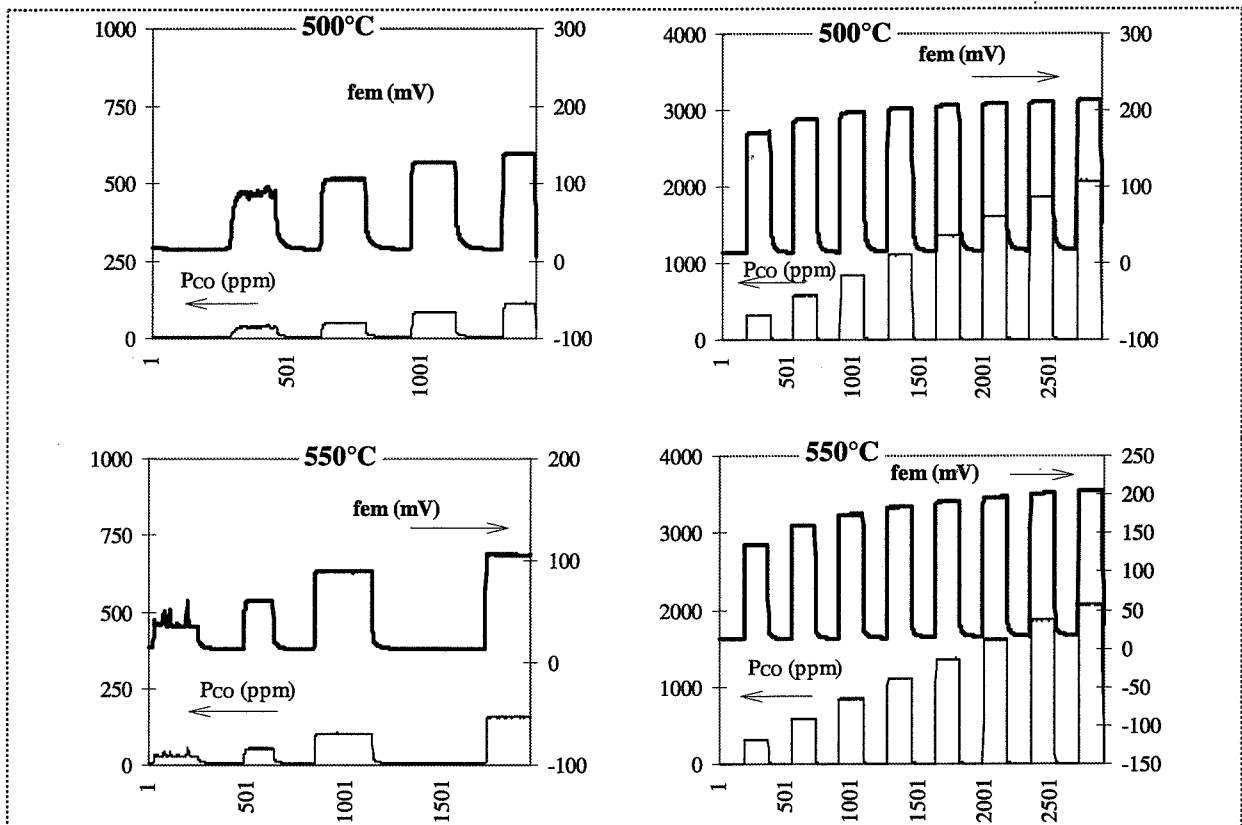
### ANNEXE A-3 :

#### Courbes de réponses sous CO, NO, NO<sub>2</sub> à 350°C, 400°C, 500°C et 600°C

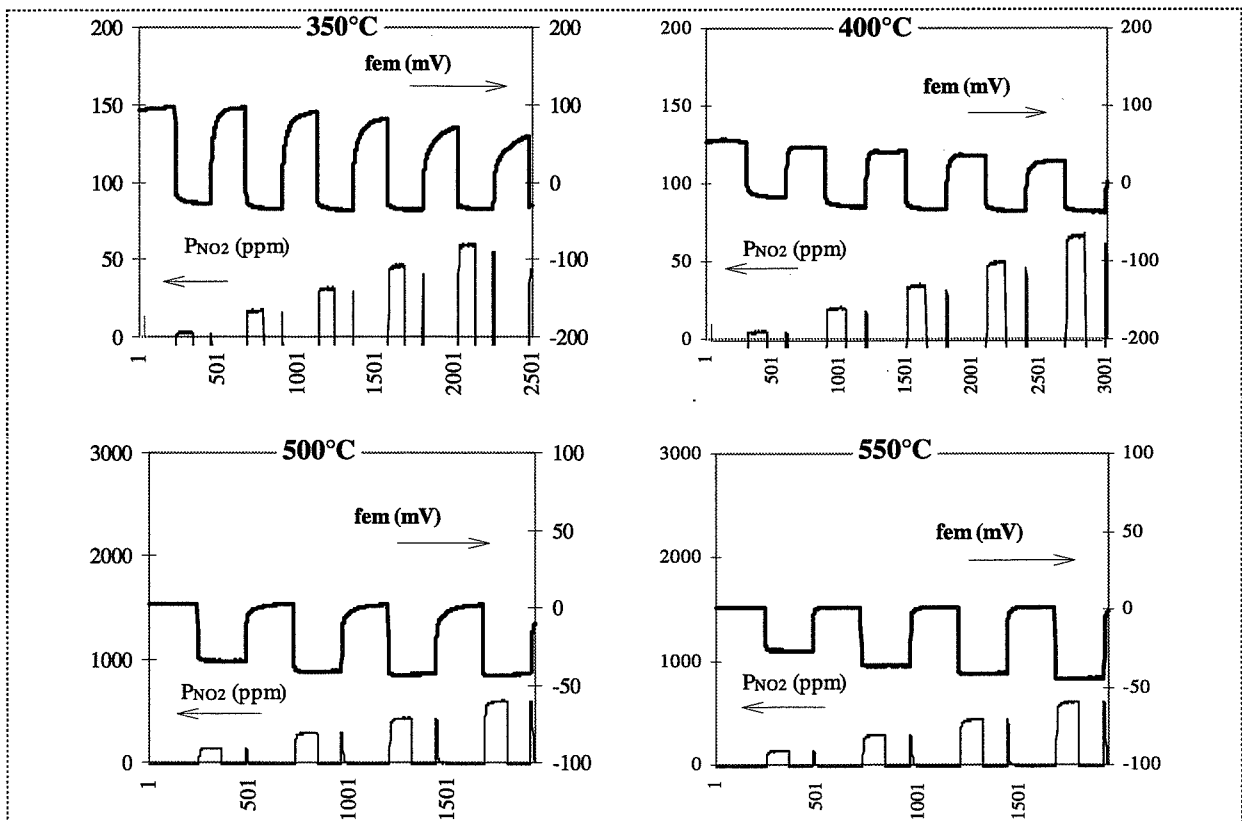
Nous avons représenté sur les courbes suivantes les mesures en acquisition de données effectuées sur une pastille d'alumine- $\beta$  traitée au SO<sub>2</sub> pour les températures intermédiaires à celles proposées dans le chapitre IV figures 14 et 15.

#### ● Réponses sous CO :

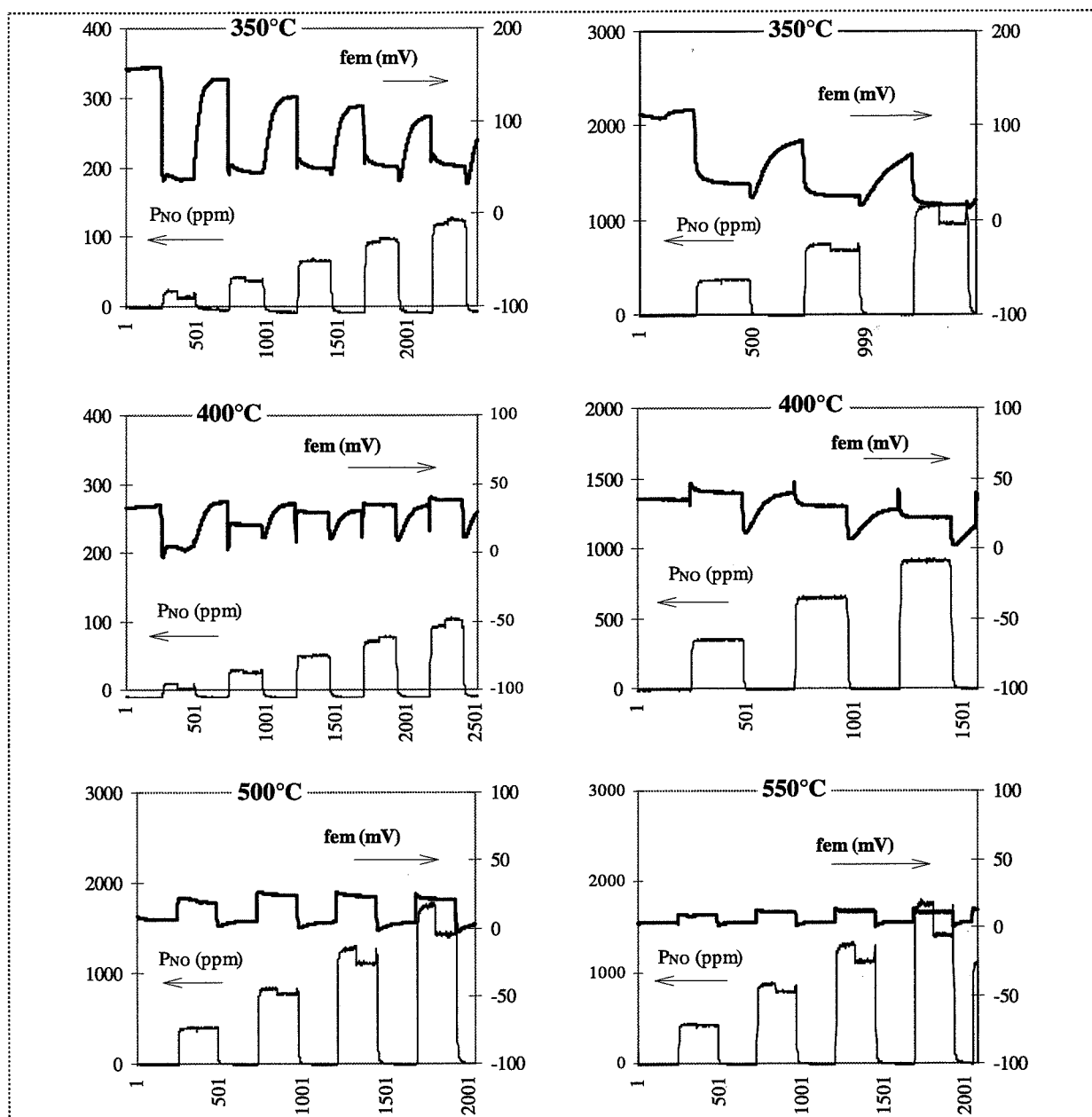




### ☛ Réponses sous NO<sub>2</sub> :



## ☛ Réponses sous NO :





## BIBLIOGRAPHIE

- [1] N. Yamazoe & N. Miura : "Environmental gas sensing"  
Sensor and Actuators B, 20 (1994) 95-102
- [2] P. McGeehin, P.T. Moeley : "Response of selected materials to provide sensors with good sensitivity to pollutant gases in the environment"  
Sensor 1995
- [3] J. Fouletier : "Gas analysis with potentiometric sensor. A review"  
Sensor and Actuators, 20 (1982/83) 295-314
- [4] D. Duprez : "Catalyse polyfonctionnelle pour le traitement des effluents automobiles"  
J. Chim. Phys (1995) 92 1952-1983
- [5] L. Bruno : "Elaboration et caractérisation de couches minces de SnO<sub>2</sub> obtenues par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) - Relations entre propriétés structurales et électriques - Application à la détection des gaz"  
Thèse, Saint-Etienne, 1994
- [6] N. Yamazoe : "New approaches for improving semiconductor gas sensor"  
Sensor and Actuators B, 5 (1991) 7-19
- [7] P.T. Moseley : "Materials selection for semiconductor gas sensor"  
Sensor and Actuators B, 6 (1992) 149-156
- [8] K.D. Schierbaum : "Engineering of oxide surfaces and metal/oxide interfaces for chemical sensor : recent trends"  
Sensor and Actuators B 24-25 (1995) 239-247
- [9] R. Lalauze, C. Pijolat, S. Vincent, L. Bruno : "High sensitivity materials for gas detection"  
Sensor and Actuators B, 8 (1992) 237-243
- [10] G. Sberveglieri, S. Groppelli & P. Nelli : "Highly sensitive and selective NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> sensor based on Cd-doped thin films"  
Sensor and Actuators B, 4 (1991) 457-461



- [11] G. Wiegler & J. Heitbaum : " Semiconductor gas sensor for detecting NO and CO traces in ambient air of road traffic"  
Sensor and Actuators B, 17 (1994) 93-99
- [12] J. Huusko, V. Lantto & H. Torvela : "TiO<sub>2</sub> thick-film gas sensor and their suitability for NO<sub>x</sub> monitoring"  
Sensor and Actuators B, 15-16 (1993) 245-248
- [13] U. Lampe, J. Gerblinger & H. Meixner : "Comparison of transient response of exhaust-gas sensor based on thin films of selected metal oxides"  
Sensor and Actuators B, 7 (1992) 787-791
- [14] U. Lampe, J. Gerblinger & H. Meixner "Lambda detection with thin-film metal oxides using synthetic exhaust gas mixtures"  
Sensor and Actuators B, 18-19 (1994) 132-137
- [15] S. Linquette : "Caractérisation électrochimique de nouveaux matériaux d'électrode Bi<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et Bi<sub>3</sub>Ru<sub>3</sub>O<sub>11</sub>. Application aux capteurs potentiométriques à oxygène fonctionnant à basses températures"  
Thèse, Grenoble, 1995.
- [16] C. Deportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert J-L. Souquet : "Electrochimie des solides"  
Collection Grenoble Sciences, 1994
- [17] W. Weppner : "Electrochemical gas sensor"
- [18] L.G. Boxall & K.E Johnson : " Intersolvent potential and the reversible nitrate and sulfate electrodes"  
J. Electrochem. Soc. Juin 1971 885-888
- [19] R. Akila & K.T. Jacob : "Use of the Nasicon/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> couple in a solid state sensor for SO<sub>x</sub> (x = 2, 3)"  
J. of Applied Electrochem. 18 (1988) 245-251

- [20] T. Maruyama, S. Sasaki & Y. Saito : " Potentiometric gas sensor for CO<sub>2</sub> using solid electrolytes"  
Solid State Ionics 23 (1987) 107-112
- [21] J. Liu & W. Weppner : "Potentiometric CO<sub>2</sub> gas sensor based on Na-b/b"-alumina solid electrolytes at 450°C"  
J. Solid State Inorg. Chem. t. 28, 1991, p. 1151-1160
- [22] G. Rog, A. Kozłowska-Rog, K. Zakula, W. Bogusz & W. Pycior : "Calcium b"-alumina and Nasicon electrolytes in galvanic cells with solid référence electrodes for detection of sulphur oxides in gases"  
J. of Applied Electrochem. 21 (1991) 308-312
- [23] N. Miura, S. Yao, Y. Shimizu & N. Yamazoe : "High performance solid-electrolyte CO<sub>2</sub> sensor with a binary carbonate electrode"  
Sensor and Actuators B, 9 (1992) 165-170
- [24] F.J. Salzano & L. Newman : " Sulfur trioxide, oxygen, platinum electrode in fused sulfate"  
J. Electrochem. Soc. Oct 1972 1273-1278
- [25] N. Miura, S. Yao, Y. Shimizu & N. Yamazoe : "Development of high-performance solid-electrolyte sensors for NO and NO<sub>2</sub>"  
Sensor and Actuators B, 13-14 (1993) 387-390
- [26] W. Fleming : "Physical principles governing nonideal behavior of the zirconia oxygen sensor"  
J. Electrochem. Soc. Vol 124 N°1 (Janvier 1977) 21-28
- [27] D. Haaland : "Noncatalytic electrodes for solid-electrolyte oxygen sensor"  
J. Electrochem. Soc. Vol 127 N°4 (Avril 1980) 796-804
- [28] J.E. Anderson & Y.B. Graves : "Steady-state characteristics of oxygen concentration cell sensor subjected to non equilibrium gas mixtures"  
J. Electrochem. Soc. Vol 128 N°2 (Fevrier 1981) 294-300

- [29] H. Okamoto, H. Obayashi & T. Kudo : "CO gas sensor made of stabilised zirconia"  
Solid State Ionics 1 (1980) 319-326
- [30] D.E. Williams, P. McGeehin & B.C. Tofield : "Solid electrolyte mixed potential phenomena"  
Solid State Chemistry 1982 Proceeding of the second european conference 7-9 juin 1982
- [31] D.E. Williams : UK Patent application GB 2 119 933 A
- [32] E. Fascetta : "Etude d'un capteur potentiométrique élaboré à partir d'alumine bêta -  
Interprétation des phénomènes en présence de SO<sub>2</sub> et CO"  
Thèse, Saint-Etienne, 1993
- [33] E. Fascetta, C. Pijolat & R. Lalauze : Brevet Européen (France, Allemagne, Italie)  
n° 92 0 74 14 (1992)
- [34] N. Miura, Y. Yan, M. Sato, S. Yao, S. Nonaka, Y. Shimizu & N. Yamazoe : "Solid state  
CO<sub>2</sub> sensors using anion conductor and metal carbonate"  
Sensor and Actuators B, 24-25 (1995) 260-265
- [35] N. Miura, G. Lu, N. Yamazoe, H. Kurosawa & M. Hasei : " Mixed potential type NO<sub>x</sub>  
sensor based on stabilised zirconia and oxide electrode"  
J. Electrochem. Soc. Vol 143 N°2 (Fevrier 1996) L33-L35
- [36] Y. Nakanouchi, H. Kurosawa, M. Hasei, Y. Yan & A. Kunimoto " New Type of NO<sub>x</sub>  
sensors for automobiles"  
SAE Technical paper series, International Spring Fuels & Lubricants Meeting,  
Dearborn, Michigan, 6-8 Mai 1996
- [37] M. Kleitz & E. Siebert "Electrode reactions in potentiometric gas sensor"  
Chemical Sensor Technology, Vol. 2, Edition Tetsuro Seiyama
- [38] C. Pupier : "Etude d'un capteur au CO et aux NO<sub>x</sub> élaboré à partir d'alumine bêta"  
Diplôme d'Etudes Approfondies, Saint-Etienne, 1994
- [39] G. Yamaguchi & K. Suzuki : "On the structure of alkali polyaluminates"  
Bulletin of the Chemical Society of Japan, vol.41 (1968) 93-99

- [40] H. Kennedy : "Solid electrolytes"  
Springer, Berlin (1977), 105-141
- [41] M. Itoh & Z. Kosuka : "Reaction of beta-alumina solid electrolyte with SO<sub>x</sub> (x=2, 3) gas" Transactions of the Japan Institute of Metals, vol.26, N°1 (1985), 17-25
- [42] J.B. Bates, D. Dohy & R.L. Anderson : "Reaction of polycrystalline Na-β"-alumina with CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O and the formation of hydroxyl groups"  
Journal of Materials Science 20 (1985) 3219-3229
- [43] M. Itoh, K. Kimura & Z. Kosuka : "Measurement of Na<sub>2</sub>O activity in beta-alumina by EMF method"  
Transactions of the Japan Institute of Metals, vol.26, N°5 (1985), 353-361
- [44] G.M. Kale : "Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system : activity of Na<sub>2</sub>O in (α+β)- and (β+β")-alumina"  
Metallurgical Transactions, vol. 23B, (Décembre 1992) 833-839
- [45] P. Gros, C. Chatillon & M. Fouletier : " Sodium-Aluminium-Oxygen phase diagram and its application to solid-state electrochemistry"  
J. Electrochem. Soc. , vol.168, N°1, (Janvier 1991) 289-295
- [48] P. Pascal : "Nouveau traité de chimie minérale"  
Tome II, premier fascicule p501-510 (1965) Edition Masson et C<sup>ie</sup>
- [49] L. Robbins & Mc. Murdie : "Phase diagrammes for ceramics" 1964
- [50] J-C. Marchand : "Conception et réalisation d'un banc de test pour microcapteur de gaz en vue du contrôle de la pollution automobile"  
Diplôme d'Université de Recherches, Saint-Etienne, 1997
- [51] P. Pascal : "Nouveau traité de chimie minérale"  
Tome X, p311-324 (1965) Edition Masson et C<sup>ie</sup>
- [52] E. Leblanc : "Etude thermodynamique et cinétique des réactions entre les oxydes d'azote en phase gazeuse"  
Etude interne, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1997

- [53] E. Siebert, J. Fouletier & M. Kleitz : "Oxygen sensing with solid electrolyte cells from room temperature up to 250°C"  
J. Electrochem. Soc. Vol 134 N°6 (Juin 1987) 1574-1578
- [54] C. Schwandt & W. Weppner : "Kinetics of oxygen, Platinum / Stabilized Zirconia and Oxygen, Gold / Stabilized Zirconia electrodes under equilibrium conditions"  
J. Electrochem. Soc. Vol 144 N°11 (Nov 1997) 3728-3738
- [55] P.R. Norton, K. Griffiths & P.E. Bindner : "Interaction of oxygen with Pt (100) - II Kinetics and Energetics"  
Surf. Sci. 138 (1984) 125-147
- [56] Y. Barbaux, J.P. Bonnelle & J.P. Beauvils : "Mesure du travail d'extraction électronique des catalyseurs"  
J. Chimie Physique 1976, 73 n°1 25-31
- [57] J. Nicole, C. Mousty & C. Comninellis : "Les nouvelles voies de l'électrochimie ; 1- Activation électrochimique"  
L'actualité chimique (Oct 1998) 57-65
- [58] J.L. Gland, B.A. Sexton & G.B. Fixher : "Oxygen interactions with the Pt (111) surface"  
Surf. Sci. 95 (1980) 587-602
- [59] A. Winkler, X. Guo, H.R. Siddiqui, P.L. Hagans & J.T. Yates Jr : "Kinetics and energetics of Oxygen adsorption on Pt (111) & Pt (112) - A comparison of flat and stepped surfaces"  
Surf. Sci. 201 (1988) 419-443
- [60] M.A. Barteau, E.I. Ko & R.J. Madix : "The adsorption of CO, O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> on Pt (100) - (5 X 20)"  
Surf. Sci. 102 (1981) 99-107
- [61] G. Kneninger & F.P. Netzer : "Adsorption studies of Oxygen and Carbon Monoxide on a Pt (100) surface"  
Surf. Sci. 49 (1975) 125-142



**Nom :** Christophe PUPIER

**Titre :** Etude d'un capteur de gaz sensible au monoxyde de carbone et aux oxydes d'azote élaboré à base d'alumine bêta.

**Spécialité :** Génie des procédés

**Mots clés :** Capteurs de gaz  
Couches épaisses  
Alumine bêta  
Monoxyde de carbone  
Oxydes d'azotes  
Electrochimie  
Cinétique

**Résumé :**

Ce travail concerne le développement d'un capteur potentiométrique de gaz permettant la détection sélective du monoxyde de carbone à haute température et du dioxyde d'azote à basse température, destiné au contrôle des émissions automobiles. Le capteur est constitué de deux électrodes, une d'or, l'autre de platine, déposées sur la même face d'un électrolyte solide élaboré à base d'alumine bêta et traité par le dioxyde de soufre, l'ensemble étant plongé dans une même atmosphère de mesure. Une partie de l'étude consiste à caractériser le procédé d'élaboration de l'élément sensible élaboré sous forme de couche épaisse par la technique de sérigraphie. La seconde partie concerne une étude des phénomènes à l'origine du potentiel mesuré aux bornes de notre dispositif à partir de l'observation des réponses obtenues sous oxygène. Nous proposerons alors un modèle basé sur l'adsorption compétitive de deux espèces oxygène sur les électrodes métalliques dont une sera considérée comme instable et sur un effet capacitif à l'interphase électrode métallique - électrolyte solide. La différence de potentiel aux bornes du capteur, mesurée en présence de gaz réducteur ou oxydant, est alors représentative de la différence des activités catalytiques propres à chacun des métaux et donc de leur aptitude à consommer ou produire cette espèce à leur surface. Les réponses obtenues à partir de la simulation mathématique du potentiel nous ont donné des résultats satisfaisants, capables de reproduire le comportement du capteur sous air et pour différentes concentrations de monoxyde de carbone ou de dioxyde d'azote dilués dans l'air, dans une grande gamme de températures.